

1910. p. 99.

LIBRARY  
MICHIGAN STATE NORMAL  
COLLEGE

No. 13.

# ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREB, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 33. HEFT 3.

DER GANZEN REIHE 333. BANDES 3. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1910.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den  
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in  
15 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.*

*(Ausgegeben am 22. September 1910.)*

# Inhalt.

	Seite
1. P. Debye. Zur Theorie der Elektronen in Metallen . . . . .	441
2. L. Mandelstam und N. Papalexi. Über eine Methode zur Messung von logarithmischen Dekrementen und Schwingungszahlen elektromagnetischer Schwingungssysteme . . . . .	490
3. E. S. Johansen. Über die Vakuumthermosäule als Strahlungsmesser . . . . .	517
4. Paul Hertz. Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik. (Fortsetzung von p. 225.) . . . . .	537
5. W. Steubing. Fluoreszenz und Bandenspektren des Sauerstoffs. (Hierzu Taf. III.) . . . . .	553
6. Eva von Bahr. Über die Einwirkung des Druckes auf die Absorption ultraroter Strahlung durch Gase . . . . .	585
7. Eva von Bahr. Über die Zersetzung des Ozons durch ultraviolette Licht . . . . .	598
8. W. v. Ignatowsky. Der starre Körper und das Relativitätsprinzip . . . . .	607
9. L. Zehnder. 1. Eine objektive Darstellung der Hertz'schen Versuche über Strahlen elektrischer Kraft durch Wechselströme . . . . .	631
10. L. Zehnder. 2. Zur objektiven Darstellung der Hertz'schen Versuche über Strahlen elektrischer Kraft durch Gleichströme . . . . .	633
11. L. Zehnder. 3. Nachtrag zur Demonstration der Lecher'schen elektrischen Drahtwellen . . . . .	639
12. L. Zehnder. 4. Über den Hochspannungsakkumulator . . . . .	641
13. L. Zehnder. 5. Über einige Abänderungen an der Quecksilberstrahlpumpe . . . . .	646

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



der V  
gewor  
Expon  
Übers  
entspr  
Analo  
desha  
für d  
was l  
Frage  
eines  
mit d  
durch  
die Be  
Der D  
Dort  
weisen  
Überle  
als s  
wird,  
ihm a  
Bei d  
gewich  
war  
belieb  
in ha  
legiti  
in lie



# ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 33.

### 1. *Zur Theorie der Elektronen in Metallen;* *von P. Debye.*

#### Zusammenfassende Übersicht.

Am Anfange jeder Molekulartheorie steht die Frage nach der Verteilungsfunktion, so wie sie zuerst von Maxwell aufgeworfen und für einatomige Gase durch sein bekanntes Exponentialgesetz beantwortet wurde. Auch in dem in der Überschrift genannten Falle haben wir uns vor allem die entsprechende Frage vorzulegen; auch hier hat man durch Analogie auf das Maxwellsche Gesetz geschlossen. Es mag deshalb wünschenswert erscheinen, eine nähere Begründung für die betreffende Formel zu suchen. Den Weg dazu hat uns bekanntlich Boltzmann gezeigt, indem er als allen Fragen übergeordneten Begriff den der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes erkannte und den Zusammenhang derselben mit der thermodynamischen Größe Entropie feststellte. Dadurch ist also die Aufgabe im allgemeinen zurückgeführt auf die Berechnung der Wahrscheinlichkeit irgend eines Zustandes. Der Definition dieser Wahrscheinlichkeit ist der § 1 gewidmet. Dort unterscheiden wir zunächst zwischen zwei Betrachtungsweisen, bei der ersten, spezifisch Boltzmannschen, wird den Überlegungen ein bestimmter Körper zugrunde gelegt, welcher als so vollständig von seiner Umgebung isoliert angesehen wird, daß das eingenommene Volumen, sowie seine Energie ihm absolut unverändert im Laufe der Zeit erhalten bleibt. Bei der zweiten dagegen ist der Körper im Temperaturgleichgewicht mit seiner Umgebung gedacht, so daß seine Energie zwar im Mittel konstant ist, aber dennoch Schwankungen von beliebigem Betrage um diesen Mittelwert stattfinden können. Es handelt sich dann um die Frage, was man unter dem Begriff Wahrscheinlichkeit eines Zustandes zu verstehen hat. Es liegt nahe und entspricht durchaus der spezielleren Boltz-

mannschen Definition, die Wahrscheinlichkeit zu definieren als Größe, welche die Unordnung des betreffenden Zustandes mißt. In diesem Sinne hat man nun bei der ersten oben genannten Betrachtungsweise abzuzählen, wie oft man ein bestimmtes noch unbekanntes Verteilungsgesetz durch immer andere Kombinationen der einzelnen Teilchen reproduzieren kann. Die Anzahl dieser Kombinationen mißt dann die Unordnung des betreffenden durch das Verteilungsgesetz definierten Zustandes. Äußerlich anders, aber innerlich ganz entsprechend, wird die Unordnung, die Wahrscheinlichkeit, bei der zweiten Betrachtungsweise, gemessen. Die Aufmerksamkeit hat sich hier zunächst nicht auf das spezielle Verteilungsgesetz für das Innere des Körpers zu richten, sondern auf die verschiedenen Zustände, die der Körper im Laufe der Zeit annimmt und die bei dieser Betrachtung nicht durch die Bedingung konstanter Energie beschränkt sind. Veranschaulicht man sich diese Zustände nach dem Vorgange von Gibbs jeden durch einen Punkt in einem Raum von so vielen Dimensionen als Koordinaten nötig sind, um die Lage und Geschwindigkeit aller seiner Teilchen festzulegen, so wird man die Unordnung definieren können durch die Anzahl Umstellungen, welche man mit den betreffenden Systempunkten vornehmen kann, ohne an der Dichte der Verteilung in jenem polydimensionalen Raume eine Änderung vorzunehmen. Es entspricht also diese Umstellung der absolut unkontrollierbaren zeitlichen Aufeinanderfolge der verschiedenen Zustände. Daß wir hier als neue Kombination nur eine solche gelten lassen, die auch als solche wahrnehmbar ist, also z. B. eine Vertauschung zweier vollständig gleicher Moleküle untereinander nicht als zu einer neuen Kombination führend betrachten, dürfte einleuchtend sein, wenn man bedenkt, daß man zwei solche Kombinationen eben durch kein Mittel voneinander unterscheiden kann. Die letztere Betrachtungsweise haben wir im folgenden bevorzugt. Sie liefert nämlich in *allen* bekannten Fällen (vgl. § 1) für die aus der Wahrscheinlichkeit zu definierende Entropie den richtigen Wert und hat vor der ursprünglichen Boltzmannschen Betrachtungsweise den Vorzug, daß das Resultat, soweit es sich auf die Verteilung der Systempunkte im mehrdimensionalen Raum bezieht, universell ist, d. h. nur von den allgemeinen

statisti  
schafte  
schafte  
der B  
müssen  
z. B.)  
speziell  
Über  
das Re  
p. 453  
nahme  
Energ  
weiter  
I  
gelade  
kineti  
gewöh  
daß in  
ladene  
eben,  
ersche  
einfac  
unsere  
theser  
Es w  
Rücks  
Leitve  
Minim  
perat  
I  
außer  
damit  
Gesetz  
das Pr  
Berlin  
Leider  
p. 179  
4. p.

statistischen nicht von den besonderen physikalischen Eigenschaften der Bestandteile abhängt. Die speziellen Eigenschaften der Moleküle, welche bei Boltzmann z. B. schon bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeit berücksichtigt werden müssen (bei der Ableitung des van der Waalsschen Gesetzes<sup>1)</sup> z. B.) kommen hier erst dann in Betracht, wenn man nach der speziellen Verteilungsfunktion im Maxwellschen Sinne fragt. Über letztere Funktion handelt der § 2. Außerdem wird dort das Resultat des vorigen Paragraphen kondensiert in dem auf p. 453 ausgesprochenen Satz, wonach man bei bestimmten Annahmen über die Molekularstruktur des Körpers seine freie Energie, die uns dieselben Dienste wie die Entropie tut, ohne weiteres berechnen kann.

Die Elektronen werden wir im folgenden durchweg als geladene, mit Masse behaftete Teilchen behandeln, so daß ihre kinetische Energie z. B. so zu berechnen ist, wie die eines gewöhnlichen Massenpunktes. Ihre Ladung bringt es mit sich, daß im Innern der Metalle, die natürlich entgegengesetzt geladenen Molekülreste Anziehungen auf die Elektronen ausüben, welche zusammen mit der Wärmebewegung Dissoziationserscheinungen im gewöhnlichen Sinne veranlassen werden. Die einfachste Schematisierung dieser Anziehungen liefert nach unseren Grundformeln in § 3, ohne Hinzunahme sonstiger Hypothesen, die für das Dissoziationsgleichgewicht gültigen Formeln. Es wird auf diese Sachen näher eingegangen, besonders mit Rücksicht auf die Versuche von Koenigsberger<sup>2)</sup> über das Leitvermögen gewisser Metallverbindungen, bei denen er ein Minimum des elektrischen Widerstandes als Funktion der Temperatur feststellen konnte.

Dann untersuchen wir im nächsten § 4, wie die Elektronen außerhalb und innerhalb eines Metalles verteilt sein müssen, damit ein Gleichgewichtszustand möglich ist. Eine besondere

1) Schon Boltzmann benutzte das H-Theorem zur Ableitung dieses Gesetzes (Wissensch. Abhandl. Leipzig. 3. p. 643. 1909). Außerdem wird das Problem eingehend behandelt in zwei neueren Arbeiten von W. Planck, Berliner Ber. 32. p. 633. 1908 und von L. S. Ornstein, Dissertation Leiden 1908.

2) Vgl. insbesondere die neueste Arbeit in den Ann. d. Phys. 32. p. 179. 1910, sowie die frühere Zusammenstellung im Jahrb. f. Elektronik 4. p. 158. 1907.

Wirkung der Oberfläche wird nicht angenommen, diese hält die Elektronen nur durch ihre Aufladung zurück.

Das Resultat steht in nahem Zusammenhange mit dem von Richardson aufgestellten Gesetze für den an einer heißen Metallelektrode erhältlichen Sättigungsstrom.<sup>1)</sup> Andererseits führt uns die Tatsache des Richardsons effektes zur Folgerung des Bestehens einer Voltadifferenz zwischen einander im Vakuum gegenüberstehenden Leitern (Metalle), welche die Größenordnung von 1 Volt erreichen kann und die durch die verschiedene Elektronenkonzentration der Metalle bedingte Differenz stark überwiegt. Es liegt uns ferne, über das Resultat der auf diesem Gebiete vorhandenen einander widersprechenden Versuche ein entscheidendes Urteil fällen zu wollen. Unser Zweck ist lediglich, darauf hinzuweisen, wie der eine Effekt (Volta) durch den anderen (Richardson) seiner Größe nach bedingt wird, so daß der eine nicht ohne den anderen bestehen kann. Um die ausgesprochene Unabhängigkeit der so berechneten Voltadifferenz von der Form der Metalle zu demonstrieren, dient § 6, in dem die Potentialdifferenz berechnet wird, welche theoretisch zwischen einer Spitze und einer Platte aus gleichem Metall existieren muß, welche sich aber schon unter ganz extremen Bedingungen zu nur  $10^{-4}$  Volt berechnet.

Die drei folgenden Paragraphen behandeln Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung. Im ersten wird die Grundgleichung berechnet für den Transport einer Größe durch die Elektronenbewegung. Das Resultat stimmt auch in den Zahlenkoeffizienten vollständig überein mit dem von Lorentz nach einer anderen Methode erhaltenen und liefert für Wärmeleitung und Elektrizitätsleitung dieselben Formeln, mit dem Unterschiede, daß die Anzahl vorhandener freier Elektronen nach unserer Auffassung durch den Dissoziationsprozeß ihrerseits bestimmt wird. Die Abhängigkeit dieser Zahl von der Temperatur, wie sie in § 8 abgeleitet wird und am Ende von § 9 nochmals zur Sprache kommt, scheint in Übereinstimmung mit den Abweichungen, welche Koenigsberger von dem bei uns als Grenzfall auftretenden Exponentialgesetz findet. Bekanntlich stimmt nun

1) Vgl. das Referat im Jahrb. f. Elektronik 1. p. 300. 1905.

der mit den Lorentzschen Konstanten berechnete Wert des Verhältnisses Wärmeleitung zu Elektrizitätsleitung schlechter mit der Erfahrung, wie der nach der Drudeschen Formel berechnete. Es scheint mir aber gerade diese weniger gute Übereinstimmung auch an sich für und nicht gegen das Lorentzsche Resultat zu sprechen, da hier die Wärmeleitung vernachlässigt wird, die ohne Mitwirkung der Elektronen bestehen würde und daher zu erwarten steht, daß das theoretische Resultat stets zu klein ausfällt.

Die Berechnung der Temperaturkoeffizienten bildet bekanntlich stets einen heiklen Punkt in allen Molekulartheorien, da gerade bei ihnen die spezielleren Eigenschaften der kleinsten Teilchen zum Ausdruck kommen. Wir können nichts Wesentliches zur quantitativen Richtigstellung beitragen, nur wird darauf hingewiesen, daß man sich das Verhalten qualitativ erklären kann durch die Annahme von Komplexbildungen der Atome im Inneren der Metalle, eine Annahme, für deren Wahrscheinlichkeit noch einige andere Andeutungen beigebracht werden können.

#### §1. Die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes und seine Entropie.

Um zu einer Definition der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes zu gelangen, kann man zwei verschiedene Wege gehen. Man kann erstens, und das ist das von Boltzmann in seinen grundlegenden Arbeiten meistens angewandte Verfahren<sup>1)</sup>, den Körper aus Gruppen von vollständig gleichartigen Molekülen aufgebaut denken und dann die Wahrscheinlichkeit irgend eines Zustandes definieren durch die Zahl der Umstellungen, welche man mit diesen Molekülen untereinander vornehmen kann, ohne zu einem „merklich“ anderen Zustande zu gelangen. Der Zustand selbst ist dabei als solcher vollständig bestimmt durch seine meßbaren Parameter, für die man z. B. in manchen Fällen Energie und Volumen nehmen kann. Das zweite Verfahren dagegen betrachtet nicht von vornherein das einzelne System (den einzelnen Körper), sondern ein Ensemble von sehr vielen gleichartigen Systemen, die zwar

1) Eine zusammenfassende Darstellung der hierher gehörigen Überlegungen findet sich Enc. d. Math. Wiss. V. 8. p. 493, Art. L. Boltzmann u. J. Nabl.

immer jedes für sich noch genau gleiche Volumina erfüllen sollen, deren Energieinhalte aber alle möglichen Werte annehmen können, so jedoch, daß der Mittelwert der Energie aller Systeme der vorgeschriebenen zum Zustande gehörigen Energie gleich ist. Diese verschiedenen Systeme kann man sich beiläufig veranschaulichen als die verschiedenen Zustände, welche der Körper zeitlich hintereinander durchläuft, wenn er dauernd in Verbindung mit einem großen gleichtemperierten Wärmereservoir steht. Man kann nun einerseits mit Gibbs<sup>1)</sup> (von dem die Betrachtung eines solchen Ensembles bekanntlich herrührt) eine *Annahme* machen über die Dichte  $D$  der Verteilung der Systeme des Ensembles in dem mehrdimensionalen Raum, dessen Koordinaten Lagen und Impulse der Moleküle eines Systems veranschaulichen. Gibbs wählt als solche Funktion

$$(1) \quad D = P e^{A - BU},$$

wobei  $A$  und  $B$  Konstanten sind und  $U$  die Energie bedeutet, aufgefaßt als Funktion der Koordinaten des mehrdimensionalen Raumes. Dadurch, daß  $D$  die Koordinaten nur in der Zusammenfassung  $U$  enthält, einer Größe, die bei der zeitlichen Änderung des Systems konstant bleibt, ist entsprechend dem Liouvilleschen Satz dafür gesorgt, daß die Dichte  $D$  zeitlich konstant bleibt. Ein zwingender Grund für diesen Ansatz ist indessen nicht vorhanden. Gibbs kann nun zeigen, daß, wenn man noch mit  $\bar{U}$  die mittlere Energie eines Systems bezeichnet, die Größen  $A - B\bar{U}$  bzw.  $A$  eine ähnliche Rolle spielen wie die Entropie und die „freie Energie“ eines wirklichen Systems, dessen Temperatur der Größe  $B$  umgekehrt proportional ist, und dessen Energie gleich  $\bar{U}$  ist. Die so definierte Entropie erweist sich der Hauptsache nach gleich der aus rein thermodynamischen Daten erschlossenen. Es hat indessen Planck<sup>2)</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß die obige Berechnungsweise der Entropie für Gemische von Gasen versagt, insofern als sie die Abhängigkeit von der Konzentration der einzelnen Gase nicht zum Ausdruck bringt. Es sind nun aber mit der Be-

1) Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik, Übersetzung von E. Zermels, Leipzig 1905.

2) M. Planck, Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, p. 113.

trachtung eines Ensembles für die Berechnung der Zustandsgleichung z. B. wesentliche Vorteile verknüpft, gegenüber der ursprünglichen Boltzmannschen Betrachtungsweise (vgl. die Einleitung). Wir wollen deshalb im folgenden zeigen, wie man durch Wahl eines geeigneten Ausgangspunktes einmal auf die durch (1) dargestellte Dichteverteilung folgerichtig geführt werden kann und wie andererseits die veränderte Betrachtungsweise auch einen Ausdruck für die Entropie ergibt, der die Abhängigkeit von der Konzentration der einzelnen Gase in einem Gasgemisch richtig zum Ausdruck bringt, so daß auf den vervollständigten Ausdruck die Plancksche Kritik keine Anwendung mehr findet.

Wir denken uns ein Ensemble aus  $P$  mechanischen Systemen bestehend, von denen jedes einzelne definiert ist durch die Energie  $U$  als Funktion der  $\nu$  Lagenparameter  $q_1 \dots q_\nu$  und der  $\nu$  zugehörigen Impulse (Momente)  $p_1 \dots p_\nu$ . Zur Orientierung sei bemerkt, daß bei einem aus Molekülen von der Masse  $m$  bestehenden einatomigen Gas  $\nu = 3n$  ist;  $q_1 \dots q_\nu$  sind z. B. die Cartesischen Koordinaten der Atome, während  $p_1 = m\dot{q}_1$ ,  $p_2 = m\dot{q}_2$ , usw. In dem  $2\nu$ -dimensionalen Raum mit den Achsen  $q_1 \dots q_\nu$ ,  $p_1 \dots p_\nu$  nehmen wir jetzt zunächst eine Verteilung der Systeme vor, so daß die Dichte

$$(2) \quad D = P F(q_1 \dots q_\nu, p_1 \dots p_\nu)$$

wird, wobei die Funktion  $F$  vorläufig unbestimmt bleibt. Außer der Bedingung, daß diese Verteilung stationär sein soll, gelten für  $F$  nur die beiden Gleichungen

$$(3) \quad 1 = \int F dq_1 \dots dq_\nu dp_1 \dots dp_\nu,$$

und

$$(4) \quad \bar{U} = \int U F dq_1 \dots dq_\nu dp_1 \dots dp_\nu,$$

von denen (3) unter Berücksichtigung von (2) ausdrückt, daß die Anzahl der Systeme  $P$  ist und (4) die Dichteverteilung beschränkt durch Angabe des den Systemen im Mittel zukommenden Energiewertes  $\bar{U}$ .

Wir wollen jetzt die Wahrscheinlichkeit irgend einer Dichteverteilung analog wie bei der ersten am Anfang dieses Paragraphen genannten Boltzmannschen Methode definieren durch die Anzahl Umstellungen, die wir im  $2\nu$ -dimensionalen



Raum mit unseren  $P$  Systempunkten vornehmen können. Als wirklich neue Kombination soll dabei indessen nur eine solche gelten, die einen beobachtbaren Unterschied ergibt gegenüber derjenigen Kombination, aus der sie entstand. Zunächst gilt es also, die voneinander physikalisch nicht abweichenden Kombinationen zu finden. Zu solchen führen nun vor allem diejenigen Umstellungen, welche in unserem  $2\nu$ -dimensionalen Raume Systeme untereinander vertauschen, welche sehr nahe zusammenliegen, oder anders ausgedrückt, welche Volumelementen  $d\Sigma$  unseres mehrdimensionalen Raumes angehören. Wir dürfen uns dabei vorstellen, daß diese Raumelemente so groß sind, daß immer noch die in jedem einzelnen enthaltene Systemzahl  $Dd\Sigma$  sehr groß ist. Wären die je zu einem Volumelement gehörigen Systeme die einzigen physikalisch äquivalenten, so würde die Anzahl Kombinationen und damit die Wahrscheinlichkeit  $W$  der betreffenden Dichteverteilung in bekannter Weise dargestellt werden durch die Formel

$$(5) \quad W = \frac{P!}{H(Dd\Sigma)} = \frac{P!}{H(PFd\Sigma!)},$$

wobei das Zeichen  $H$  bedeutet, daß das Produkt aller für die verschiedenen Raumelemente unseres  $2\nu$ -dimensionalen Raumes berechneten Größen  $Dd\Sigma!$  zu bilden ist. Den Raumelementen haben wir dabei dem Liouvilleschen Satz entsprechend allen ein ihrer Größe proportionales Gewicht beigelegt.

Die hier als äquivalent betrachteten Systeme sind nun tatsächlich einzigen, solange man alle Moleküle, aus denen ein System besteht, als voneinander verschieden betrachten kann. Ist dieses nicht der Fall, so ist die oben berechnete Wahrscheinlichkeit zu groß, weil eben auch solche Kombinationen als äquivalent betrachtet werden müssen, die auseinander durch Vertauschung der gleichartigen Moleküle untereinander entstehen. Denken wir uns z. B. das zugrunde gelegte System bestehend aus  $n_1$  Molekülen von der Masse  $m_1$  einer Sorte 1 und aus  $n_2$  Molekülen von der Masse  $m_2$  der von 1 verschiedenen Sorte 2, so können wir in einem System die Anzahl

$$n_1! n_2!$$

äquivalente Umstellungen vornehmen. Für unsere  $P$  Systeme



ist also die durch die Gleichheit der Moleküle 1 und 2 unter sich hervorgerufene Anzahl äquivalenter Kombinationen

$$(6) \quad (n_1! n_2!)^P,$$

so daß wir jetzt die Wahrscheinlichkeit messen müssen durch den Ausdruck

$$(7) \quad W = \frac{P!}{\Pi (P F d \Sigma!)} \frac{1}{(n_1! n_2!)^P}.$$

Haben wir nun  $P$  voneinander unabhängige Systeme, von denen jedem die Wahrscheinlichkeit  $w$  zukommt, so ist die Wahrscheinlichkeit für die gesamte Systemzahl gleich  $w^P$ ; es liegt nun nahe, ebenso wie wir die beobachtbare Energie unseres wirklichen Systems als Mittelwert aller Energiewerte der Systeme unseres Ensembles definierten, mit Rücksicht auf das oben Gesagte die „beobachtbare“ Wahrscheinlichkeit  $w$  desselben im Anschluß an (7) zu definieren durch den Ausdruck

$$(8) \quad w = \left[ \frac{P!}{\pi (P F d \Sigma!)} \right]^{1/P} \frac{1}{n_1! n_2!}.$$

Die Entropie  $S$  unseres Körpers ist dann bekanntlich

$$(9) \quad S = k \log w,$$

wobei  $k$  eine universelle, d. h. nur vom Maßsystem abhängige Konstante bedeutet, deren Zahlenwert sich aus der Strahlungstheorie bekanntlich ergibt zu<sup>1)</sup>:

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ erg.}$$

Unter der Annahme, daß sowohl  $P$  als  $P F d \Sigma$  große Zahlen sind, ersetzen wir in (8) die Fakultäten durch ihren asymptotischen Ausdruck, der nach Stirling lautet

$$\log p! = p \log p - p$$

und erhalten dann nach (9) die Entropie durch  $F$  ausgedrückt, bei konstanter Wahl der Größe des Raumelementes  $d \Sigma$ , in der Form:

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{S}{k} &= \log P - 1 - \log (P d \Sigma) \int F d \Sigma + \int F d \Sigma \\ &\quad - \int F \log F d \Sigma - n_1 \log n_1 + n_1 - n_2 \log n_2 + n_2, \end{aligned} \right.$$

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung p. 162. Leipzig 1906.

oder auch mit Rücksicht auf (3)

$$(10') \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{S}{k} &= -\log d\Sigma - \int F \log F d\Sigma - n_1 \log n_1 + n_1 \\ &\quad - n_2 \log n_2 + n_2. \end{aligned} \right.$$

Betrachtet man nun einen stationären Zustand des betreffenden Körpers und verlangt, daß derselbe durch einen Maximalwert der Wahrscheinlichkeit (Entropie) bei gegebenen Werten von Volumen und Energie gekennzeichnet ist, so kann man in bekannter Weise  $F$  als Funktion der  $2\nu$  Koordinaten  $q_1 \dots p_\nu$  finden in der Form

$$(11) \quad F = e^{A-BU}.$$

Die Art, wie man die Variation von  $F$  vorzunehmen hat, ist ganz dieselbe wie bei der gewöhnlichen Boltzmannschen Methode.<sup>1)</sup> Die Molekülzahlen  $n_1, n_2$  sind dabei nicht zu variieren, so daß das Resultat von den betreffenden Zusatzgliedern ganz unabhängig wird.  $A$  und  $B$  bedeuten Konstanten, welche sich nachträglich aus den beiden Formeln (3) und (4) berechnen, nach denen

$$(12) \quad e^{-A} = \int e^{-BU} dq_1 \dots dq_\nu dp_1 \dots dp_\nu,$$

und

$$(12') \quad \bar{U} e^{-A} = \int e^{-BU} U dq_1 \dots dq_\nu dp_1 \dots dp_\nu.$$

Die Entropie ist dann mit Rücksicht auf (11) nach (10') durch  $A, B$  und  $\bar{U}$  auszudrücken in der Form:

$$(13) \quad \frac{S-S_0}{k} = -A + B\bar{U} - n_1 \log n_1 + n_1 - n_2 \log n_2 + n_2.$$

Die Größen  $A$  und  $B$  selbst sind nach (12) und (12') ebenfalls Funktionen der Energie  $\bar{U}$  und des Volumens  $V$ . Die Konstante  $S_0$  mißt das Niveau, von dem aus man die Entropie rechnet. Temperatur  $T$  und Druck  $p$  erhält man nach der thermodynamischen Definitionsformel der Entropie aus den beiden Gleichungen:

$$(14) \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \bar{U}}, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}.$$

Vergleichen wir den Ausdruck (13) mit dem, was am Anfang dieses Paragraphen über den von Gibbs vorgeschlagenen und

1) Vgl. z. B. M. Planck, l. c. p. 144.

von Planck kritisierten Weg gesagt wurde, so sehen wir, daß durch die Berücksichtigung der Gleichheit der Moleküle untereinander zu dem Gibbsschen Ausdruck noch die Größe

$$-n_1 \log n_1 + n_1 - n_2 \log n_2 + n_2$$

hinzugekommen ist. Wir wollen noch kurz zeigen, daß gerade durch diesen Zusatz die nach (13) berechnete Entropie eines Gemisches idealer Gase mit dem thermodynamisch abgeleiteten Ausdruck zur Übereinstimmung gebracht worden ist. Es ist nämlich

$$(15) \quad U = \frac{1}{2m_1}(p_1^2 + \dots + p_{n_1}^2) + \frac{1}{2m_2}(p_{n_1+1}^2 + \dots + p_{n_1+n_2}^2);$$

da nun bekanntlich

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a\xi^2} d\xi = \frac{\Gamma(\frac{1}{2})}{a^{1/2}} = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

so ergibt (12)

$$(16) \quad e^{-A} = V^{n_1+n_2} \left(\frac{2\pi m_1}{B}\right)^{3/2 n_1} \left(\frac{2\pi m_2}{B}\right)^{3/2 n_2},$$

wenn noch das ganze Volumen, das von den Koordinaten  $q_1 \dots q_r$  durchlaufen werden kann, gleich  $V$  gesetzt wird. Mit Rücksicht darauf, daß das Integral in (12') aus den in (12) auftretenden bis auf das Vorzeichen durch Differentiation nach  $B$  erhalten wird, ergibt (16) für (12') ohne weiteres

$$(16') \quad \bar{U} e^{-A} = \frac{3}{2} \frac{n_1 + n_2}{B} V^{n_1+n_2} \left(\frac{2\pi m_1}{B}\right)^{3/2 n_1} \left(\frac{2\pi m_2}{B}\right)^{3/2 n_2}.$$

Für  $A$  und  $B$  erhält man also aus (16) und (16') die Werte

$$(17) \quad \left\{ \begin{aligned} B &= \frac{3}{2} \frac{n_1 + n_2}{\bar{U}}, \\ -A &= \frac{3}{2} (n_1 + n_2) \log \frac{2}{3} \frac{\bar{U}}{n_1 + n_2} + (n_1 + n_2) \log V \\ &\quad + \frac{3}{2} n_1 \log 2\pi m_1 + \frac{3}{2} n_2 \log 2\pi m_2 \end{aligned} \right.$$

und schließlich für die Entropie als Funktion von  $\bar{U}$  und  $V$  nach (13):

$$(18) \quad \frac{S}{k} = \text{const.} + \sum_r n_r \left( \frac{3}{2} \log \frac{2}{3} \frac{\bar{U}}{n_r} + \log \frac{V}{n_r} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log 2\pi m_r \right),$$

wobei wir die Formel gleich verallgemeinert haben für den Fall einer Mischung mehrerer Gase, von denen die Masse

eines Moleküls des  $r^{\text{ten}}$  Gases gleich  $m_r$  und seine Molekülzahl gleich  $n_r$  ist. Außerdem haben wir in (18) die gesamte Molekülzahl  $n$  genannt.

Die Entropie ist hier als Funktion von Energie und Volumen geschrieben. Wollen wir sie in eine Funktion der Temperatur  $T$  und des Druckes  $p$  umschreiben, so haben wir die Ausdrücke (14) zu benutzen, solche liefern:

$$(19) \quad \frac{1}{kT} = \frac{3}{2} \frac{n}{U} \quad \text{und} \quad \frac{p}{kT} = \frac{n}{V}.$$

Mittels (19) erhalten wir dann aus (18) für die Entropie als Funktion von  $T$  und  $p$  geschrieben:

$$(20) \quad \left\{ \frac{S}{k} = \text{const.} + \sum n_r \left( \frac{3}{2} \log kT + \log \frac{n_r kT}{n_r p} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log 2\pi m_r \right), \right.$$

und dieses stimmt mit der Formel (197) bei Planck<sup>1)</sup> überein, wenn man bedenkt, daß erstens nach der zweiten der Gleichungen (19) statt  $k n_r$  auch  $R \mu_r$  gesetzt werden kann, wobei  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $\mu_r$  die Molzahl des  $r^{\text{ten}}$  Gases bedeutet, daß zweitens nach der ersten der Gleichungen (19) die Größe

$$\frac{3}{2} \frac{n_r k}{\mu_r} = \frac{3}{2} \frac{\mu_r R}{\mu_r} = \frac{3}{2} R$$

die auf das Mol als Einheit bezogene spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeutet und daß drittens die im zweiten Glied von (20) auftretende Größe  $n_r/n$  gleich der von Planck mit  $c_r$  bezeichneten Konzentration des  $r^{\text{ten}}$  Gases ist.

## § 2. Die Bedeutung der Konstanten $A$ und $B$ ; die allgemeine Verteilungsfunktion.

Die schon oben benutzte Tatsache, daß das zweite zur Bestimmung von  $A$  und  $B$  dienende Integral (12') aus dem ersten Integral (12) durch Differentiation nach  $B$  erhalten wird, führt ohne vorherige Ausrechnung der Integrale zur Erkenntnis der thermodynamischen Bedeutung von  $B$ . Nennen wir nämlich das Integral in (12), das außer von  $B$  nur von

1) M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik p. 202. Leipzig 1897.

Parametern abhängt, die im folgenden konstant bleiben,  $J$ , so kann man statt (12) und (12') schreiben:

$$(21) \quad e^{-A} = J, \quad \bar{U} e^{-A} = -J',$$

wobei der Strich eine Differentiation nach  $B$  bedeutet. Aus (21) erhalten wir also

$$(21') \quad -A = \log J, \quad \bar{U} = -\frac{J'}{J}.$$

Nun ergibt sich andererseits die Temperatur durch Anwendung der ersten Gleichung von (14) aus (13) in der Form:

$$\frac{1}{kT} = -\frac{\partial A}{\partial \bar{U}} + \bar{U} \frac{\partial B}{\partial \bar{U}} + B.$$

Die beiden ersten Glieder rechts heben sich vermöge (21') gegen einander weg, so daß wir ganz allgemein erhalten

$$(22) \quad B = \frac{1}{kT}.$$

Substituieren wir weiterhin für  $B$  in (13) die soeben gefundene Größe  $1/kT$ , so erhalten wir

$$\frac{\bar{U}}{kT} - \frac{S}{k} = A + \sum (n_r \log n_r - n_r),$$

wobei wir wieder gleich verallgemeinert haben für ein Gemisch mehrerer Gase. Die freie Energie  $\mathfrak{F} = \bar{U} - TS$  wird also ohne weiteres durch  $A$  und  $B$  ausgedrückt in der Form

$$(23) \quad \mathfrak{F} = \bar{U} - TS = \frac{A + \sum (n_r \log n_r - n_r)}{B}.$$

Für die freie Energie sind bekanntlich  $T$  und  $V$  die geeigneten unabhängigen Variablen; diesem Umstande verdanken wir es, daß  $\mathfrak{F}$  sogar einfacher zu berechnen ist wie die Entropie  $S$ . Mit Rücksicht auf (22) und (12) können wir das Resultat nämlich so aussprechen:

Definiert man eine Größe  $A$  als Funktion der äußeren Parameter (welche meistens nur durch das Volumen vertreten sind) durch die Formel

$$(24) \quad e^{-A} = \int e^{-\frac{U}{kT}} dq_1 \dots dq, dp_1 \dots dp_r,$$

so ist die freie Energie <sup>1)</sup>

$$(24') \quad \mathfrak{F} = kT \{A + \sum (n_r \log n_r - n_r)\}.$$

<sup>1)</sup> Diese tritt natürlich auch bei Gibbs (unter der Bezeichnung  $\psi$ ) als Koeffizient seiner kanonischen Verteilung auf; Gleichung (24) hier findet sich, allerdings in unvollständiger Form als Gleichung (92) bei Gibbs.

Die zur Berechnung der Entropie als Funktion der für dieselbe geeigneten Variablen  $\bar{U}$  und  $V$  nötige Umrechnung unserer Größen  $B$  und  $A$  in diese Variablen, welche eventuell recht umständlich oder auch unausführbar sein kann, fällt also ganz weg. Wir erinnern schließlich noch daran, daß man Entropie, Druck und Energie aus der als Funktion von Volumen und Temperatur gedachten freien Energie erhält nach den Formeln:

$$(25) \quad S = - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}, \quad p = - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial V}, \quad \bar{U} = \mathfrak{F} - T \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}.$$

Es ist klar, daß wir die am Schlusse des vorigen Paragraphen ausgeführte Rechnung noch viel einfacher gestalten könnten, wenn wir den obigen Satz als Ausgangspunkt wählen würden.

Außer der obigen Formel für die freie Energie werden wir im folgenden auch die „Verteilungsfunktion“  $f$  für unser, den Körper darstellendes, mittleres System benötigen. Als Verteilungsfunktion definieren wir diejenige Funktion der zu einem Teilchen des Systems gehörigen Lagen- und Impulskoordinaten, welche angibt, wieviel Teilchen einem solchen Lagenimpulselement im Mittel angehören. Sie ergibt sich folgendermaßen: Nach der Definition von  $F$  ist die Anzahl Systeme unseres Ensembles, in welchen ein bestimmtes Teilchen dem Element

$$d\sigma = dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r,$$

angehört, gleich

$$P d\sigma \int e^{A-BU} dq_{s+1} \dots dq_r dp_{s+1} \dots dp_r.$$

Die Anzahl Systeme, in denen irgend ein Teilchen dem betreffenden Element angehört, ist also

$$C_1(n) P d\sigma \int e^{A-BU} dq_{s+1} \dots dq_r dp_{s+1} \dots dp_r,$$

wobei  $C_1(n) = n$  die Anzahl Kombinationen zu je einem Teilchen bedeutet, welche man mit den  $n$  Teilchen des Systems bilden kann. Ebenso ergibt sich allgemein die Anzahl Systeme unseres Ensembles, für die  $r$  Teilchen dem Element  $d\sigma$  angehören, gleich

$$C_r(n) P d\sigma^r \int e^{A-BU} dq_{rs+1} \dots dq_r dp_{rs+1} \dots dp_r,$$

wo

$$C_r(n) = \frac{n(n-1) \dots (n-r+1)}{1 \cdot 2 \dots r}$$

analog wie oben die Anzahl Kombinationen von  $n$  Elementen zu je  $r$  bedeutet. In unserem ganzen Ensemble haben wir also pro Element  $d\sigma$

$$P \sum_{r=1}^{r=n} r C_r(n) d\sigma^r \int e^{A-BU} dq_{rs+1} \dots dq_r dp_{rs+1} \dots dp_r,$$

Teilchen der gewollten Art, also schließlich in dem untersuchten Körper im Mittel

$$\sum_{r=1}^{r=n} r C_r(n) d\sigma^r \int e^{A-BU} dq_{rs+1} \dots dq_r dp_{rs+1} \dots dp_r.$$

Ist  $d\sigma$  genügend klein, so können wir uns in dieser Summe auf das erste Glied beschränken und wir erhalten mit  $C_1(n) = n$  für unsere Verteilungsfunktion  $f$  den Wert

$$f = n \int e^{A-BU} dq_{s+1} \dots dq_{s+1} \dots dp_r,$$

wofür wir auch mit Rücksicht auf (3) schreiben können

$$(26) \quad f = n \frac{\int e^{-BU} dq_{s+1} \dots dq_r dp_{s+1} \dots dp_r}{\int e^{-BU} dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r}.$$

Diese Formel enthält z. B. die von Boltzmann gegebene Verallgemeinerung des bekannten Maxwellschen Gesetzes. Letzteres, welches sich ja auf ein einatomiges der Einwirkung der Schwere entzogenes Gas bezieht, folgt z. B. folgendermaßen. Ist  $m$  die Masse eines Atoms, so ist

$$U = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + \dots p_{3n}^2),$$

wenn im ganzen Volumen  $V$  die Anzahl  $n$  vorhanden ist. Nach (26) erhalten wir also, da ein Atom durch seine drei Lagen- und drei Geschwindigkeitskoordinaten (für unsere Zwecke) bestimmt ist,  $s = 3$  und damit

$$f = n e^{-\frac{B}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)} \frac{\left( V^{1/3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{B}{2m} p^2} dp \right)^{3(n-1)}}{\left( V^{1/3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{B}{2m} p^2} dp \right)^{3n}},$$

oder ausgerechnet

$$f = \frac{n}{V} \left( \frac{B}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\frac{B}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)}$$

Mit Rücksicht auf (22) können wir noch hierfür schreiben:

$$(27) \quad f = \frac{n}{V} \frac{e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2mkT}}}{(2\pi mkT)^{3/2}},$$

was mit der bekannten Form übereinstimmt, wenn man bedenkt, daß das Moment  $p_1$  z. B. dem Produkte Masse mal  $X$ -Komponente der Geschwindigkeit gleich ist.

### § 3. Das Dissoziationsgleichgewicht der Elektronen in einem Leiter.

In diesem Paragraphen wollen wir auf Grund der obigen statistischen Prämissen nachsehen, inwiefern die Betrachtung der ja unbedingt zwischen einem Elektron und dem Restatom vorhandenen Anziehung die kinetische Grundlage bilden kann für eine Widerstandsformel der Art, wie sie von Koenigberger zur Beschreibung des eigenartigen Verhaltens einiger Mineralien angegeben worden ist. Das speziellere Bild, das wir uns dazu von der Konstitution eines Leiters machen, wobei natürlich nur die Hauptzüge wesentlich sind, ist folgendes: Der Leiter besteht aus ruhenden Molekülen oder Atomen, von denen jedes imstande ist, ein oder mehrere Elektronen abzuspalten. Diese Abspaltung geht nun unter Arbeitsleistung vor sich. Die Art dieses Arbeitsaufwandes müssen wir näher präzisieren, da davon das Resultat wesentlich abhängt. Dementsprechend werden wir zwei verschiedene Annahmen behandeln.

a) Die Elektronen werden von den Molekülen angezogen mit Kräften, deren Größe praktisch unabhängig davon ist, ob das Molekül schon einige Elektronen verloren hat, oder noch intakt ist.

b) Die Wirkung zwischen Elektron und Molekül ist wesentlich davon abhängig, wieviel Elektronen das letztere weniger hat als im neutralen Zustande.

Auf den ersten Blick scheint die Annahme b) die naturgemäße, da doch zwischen dem negativen Elektron und dem



positiv geladenen Molekülrest um so stärkere Anziehungskräfte tätig sein werden, je mehr Elektronen das Molekül verloren hat. Man könnte sich aber denken, daß noch Kräfte anderer Art und von stark überwiegender Größe das Elektron binden, dann wäre die Annahme a) richtiger. In diesem Paragraphen beschränken wir uns zunächst auf die Berechnung der Anzahl „freier“ Elektronen, welche unmittelbar mit der Größe des spezifischen Widerstandes verknüpft ist. (Vgl. § 8.)

#### Annahme a.

Für die Zwecke dieses Paragraphen würde es vollständig ausreichen, wenn wir die Moleküle ansehen würden als vollkommen durchdringbare Gebilde, welche sich nur durch ihre Anziehungskräfte bemerkbar machen. Indessen verbietet sich dieses Vorgehen, wenn man (vgl. § 9) die wirkliche Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes darstellen will. Man muß dann genau so wie für Moleküle untereinander bei van der Waals getan wird, annehmen, daß der Bereich anziehender Kräfte auf den äußeren Teil der Moleküle beschränkt ist und daß nach innen hin bald ein Kern folgt, in den wenigstens die für die Leitung in Betracht kommenden Elektronen nicht einzudringen vermögen. Die Gestalt, die wir (für die Ausführung der Berechnung) den Molekülen zuerkennen, ist ganz unwesentlich für die charakteristischen Eigenschaften des Resultates, wir wählen sie deshalb kugelförmig (Radius  $a_0$ ). Die potentielle Energie eines dem Molekül sich nähernden Elektrons wird dann durch eine Kurve der neben-

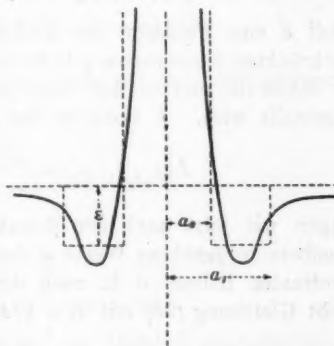


Fig. 1.

stehenden Art dargestellt werden können, welche diese Energie als Funktion der Lage auf einer durch den Molekülmittelpunkt gehenden Gerade veranschaulicht. Von dem Werte Null, den

wir dem von Molekülen freien Raum zuschreiben, fällt sie zunächst unter Einwirkung der anziehenden Kräfte ab bis auf ein Minimum, um dann der Wirkung des inneren undurchdringlichen Kernes entsprechend auf einen hohen Wert anzusteigen. Maßgebend ist wieder nur das charakteristische Fallen und Ansteigen der Kurve; wir ersetzen sie deshalb für die Rechnung durch die gestrichelt gezeichnete geknickte Linie, die zuerst auf den Energiewert  $\varepsilon$  abfällt, im Abstände  $a_1$  vom Mittelpunkt, um sich dann im Abstände  $a_0$  ins Unendliche zu erheben. Unserer Annahme a) entsprechend verhalten sich alle Moleküle so, gleichviel ob sie schon Elektronen abdissoziiert haben oder nicht. Nennen wir jetzt  $n$  die Zahl der Moleküle,  $N$  die Zahl der für die Leitung im Ganzen in Betracht kommenden Elektronen, so daß  $N = \alpha n$ , wobei  $\alpha$  die Anzahl der von einem Molekül im Maximum abspaltbaren Elektronen bedeutet, so berechnet sich die Verteilungsfunktion  $f$  aus (26) folgendermaßen: Für die Energie  $U$  als Funktion der  $3N$  Lagen- und Impulsekoordinaten  $q_1 \dots q_{3N} p_1 \dots p_{3N}$  unserer  $N$  Elektronen können wir schreiben

$$(28) \quad \begin{cases} U = E(q_1, q_2, q_3) + E(q_4, q_5, q_6) + \dots \\ \quad + L(p_1, p_2, p_3) + L(p_4, p_5, p_6) + \dots, \end{cases}$$

wobei  $E$  eine Funktion der drei auf das Innere des Metalls beschränkten Koordinaten  $q$  bedeutet, welche Null ist außerhalb der Moleküle und in der Nähe jedes Moleküls durch Fig. 1 dargestellt wird.  $L$  bedeutet die lebendige Kraft und es ist

$$L(p_1, p_2, p_3) = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}.$$

Fragen wir jetzt nach der Anzahl der Elektronen, die drei irgendwie vorgegebene Werte  $q$  der Lagen- und  $p$  der Impulsekoordinaten haben, d. h. nach der Verteilungsfunktion  $f$ , so ergibt Gleichung (26) mit  $B = 1/kT$ :

$$(29) \quad f = \frac{N}{J} e^{-\frac{E(q) + L(p)}{kT}}.$$

Der Wert von

$$J = \int e^{-\frac{1}{kT}(E+L)} dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3$$

wird sich sogleich beiläufig ergeben zu:

$$(30) \quad J = n(2\pi m k T)^{3/2} \{v - v_1 + (v_1 - v_0) e^{\varepsilon/kT}\},$$

wenn noch  $v$  das mittlere, ein Molekül enthaltende Volumen bedeutet, so daß  $nv$  dem ganzen Körpervolumen gleichkommt, während  $v_1$  bzw.  $v_0$ , das der Kugel mit dem Radius  $a_1$  bzw.  $a_0$  (vgl. Fig. 1) entsprechende Volumen ist. Uns interessiert hauptsächlich die Frage nach der Anzahl freier oder gebundener Elektronen als Funktion der Temperatur. Definieren wir als freie solche, die außerhalb der Kugel  $a_1$  und als gebunden solche, die zwischen den Kugeln  $a_1$  und  $a_0$  liegen, so erhält man die freie Anzahl  $N_f$ , indem man (29) integriert über alle Werte der drei Impulskoordinaten  $p$  und über alle diejenigen Werte der drei Lagenkoordinaten  $q$  für die  $E(q) = 0$  (kräftefreier Raum außerhalb der Moleküle von der Größe  $n(v - v_1)$ ). Das Integral läßt sich offenbar direkt ausführen und liefert

$$(31) \quad N_f = \frac{N}{J} (2\pi m k T)^{3/2} n(v - v_1).$$

Die gebundene Zahl  $N_g$  erhält man durch entsprechende Integration nach  $p$  und  $q$ , wobei der Bereich der  $q$  jetzt gleich  $n(v_1 - v_0)$  und  $E = -\varepsilon$  wird (vgl. Fig. 1) zu:

$$(31') \quad N_g = \frac{N}{J} (2\pi m k T)^{3/2} n(v_1 - v_0) e^{\frac{\varepsilon}{kT}}.$$

Da  $N = N_f + N_g$ , folgt hieraus  $J$ , so wie es in (30) angegeben wurde, so daß

$$(32) \quad \frac{N_f}{N} = \frac{v - v_1}{(v - v_1) + (v_1 - v_0) e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

und

$$(32') \quad \frac{N_g}{N} = \frac{(v_1 - v_0) e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{(v - v_1) + (v_1 - v_0) e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}.$$

Wir messen noch die für das Molekül charakteristische Energie  $\varepsilon$  durch diejenige Temperatur  $T_0$ , die ein einatomiges Gas besitzen muß, damit  $\frac{2}{3}$  der mittleren kinetischen Energie eines seiner Atome gleich  $\varepsilon$  ist und setzen dementsprechend

$$(33) \quad \varepsilon = k T_0.$$

Schließlich haben wir dann:

$$(34) \quad \begin{cases} \frac{N_f}{N} = \frac{1}{1 + \sigma e^{T_0/T}}, \\ \frac{N_g}{N} = \frac{\sigma e^{T_0/T}}{1 + \sigma e^{T_0/T}}, \end{cases}$$

wobei wir noch für das Verhältnis des Volumens aller Anziehungsbereiche zum kräftefreien Volumen unseres Leiters den Buchstaben  $\sigma = (v_1 - v_0)/(v - v_1)$  eingeführt haben. Ist die Temperatur  $T \ll T_0$ , so kommt

$$(35) \quad \frac{N_f}{N} = \frac{e^{-T_0/T}}{\sigma} \left( 1 - \frac{e^{-T_0/T}}{\sigma} + \dots \right),$$

eine Formel, welche die Temperaturabhängigkeit in erster Näherung in derselben Weise mißt, wie die von Hrn. Koenigsberger angenommene. Ist dagegen  $T \gg T_0$ , so wird

$$(35) \quad \frac{N_f}{N} = \frac{1}{1 + \sigma} \left( 1 - \frac{\sigma}{1 + \sigma} \frac{T_0}{T} \right); \quad \frac{N_g}{N} = \frac{\sigma}{1 + \sigma} \left( 1 + \frac{1}{1 + \sigma} \frac{T_0}{T} \right),$$

d. h. die Anzahl der freien und gebundenen Elektronen verhalten sich jetzt in erster Näherung wie die Volumina der ihnen ihrer Definition nach angewiesenen Räume. Das Resultat ist selbstverständlich, da bei hohen Geschwindigkeiten der Elektronen die Anziehungskräfte keine merkliche Rolle spielen können. Es deutet indessen auf eine Unzulänglichkeit unserer Definition der freien und gebundenen Elektronen, die sich um so mehr bemerkbar machen wird, je größer das Verhältnis  $T/T_0$  wird, denn würden wir später die hier frei genannten Elektronen allein zur Berechnung der Leitfähigkeit benützen, so wäre dieses offenbar unrichtig, da die gebunden genannten bei hohen Temperaturen ebenso frei sind wie die „freien“. Es liegt deshalb nahe, zu den freien Elektronen auch noch diejenigen zu zählen, welche zwar im Anziehungsbereich (zwischen  $a_1$  und  $a_0$ ) liegen, deren Geschwindigkeiten aber so groß sind, daß sie nur kurze Zeit diesem Bereiche angehören können. Betrachten wir nun ein Elektron im Anziehungsbereich eines Moleküls und rechnen wir die Impulskomponenten des ersteren nach drei zueinander senkrechten Achsen, von denen die erste auf der Molekülkugel senkrecht steht. Sehen wir dann weiterhin von der Krümmung dieser Kugel ab und ersetzen die

zwischen  $a_1$  und  $a_0$  gelegene Kugelschicht durch eine planparallele von der Dicke  $a_1 - a_0$ , was offenbar erlaubt ist, solange  $a_1 - a_0 \ll a_0$ , so werden offenbar alle diejenigen Elektronen das Molekül in kürzester Zeit verlassen, welche Impulskomponenten in Richtung der ersten Achse besitzen, die größer sind als ein durch die Energie  $\varepsilon = k T_0$  zu messender Impuls  $p_1^0$ . Die Größe von  $p_1^0$  ergibt sich aus:

$$\frac{(p_1^0)^2}{2m} = k T_0.$$

Weiterhin liegen nach (29) in der Volumeneinheit des Anziehungsbereiches

$$\frac{N}{J} e^{T_0/T} e^{-\frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2mkT}} dp_1 dp_2 dp_3$$

Elektronen, deren Impulskomponenten zugleich Werte haben zwischen  $p_1$  und  $p_1 + dp_1$ ,  $p_2$  und  $p_2 + dp_2$ ,  $p_3$  und  $p_3 + dp_3$ . Als frei sind demnach pro Molekül zu betrachten die Anzahl

$$(36) \quad 2(v_1 - v_0) \frac{N}{J} e^{T_0/T} 2\pi m k T \int_{p=\sqrt{2mkT_0}}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp.$$

Setzen wir nun einerseits zur Abkürzung

$$(37) \quad \psi\left(\frac{T_0}{T}\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{T_0/T}^{\infty} e^{-u} u^{-1/2} du$$

und tragen andererseits den Wert von  $J$  aus (30) in (36) ein, so ergibt sich für die Gesamtzahl der in den verschiedenen Anziehungsbereichen liegenden und dennoch als frei zu betrachtenden Elektronen der Wert:

$$(38) \quad N \frac{\sigma e^{T_0/T}}{1 + \sigma e^{T_0/T}} \psi\left(\frac{T_0}{T}\right).$$

Damit erhalten wir also schließlich für die Verhältnisse der Anzahlen der wirklich freien, bzw. gebundenen Elektronen  $N_f$  bzw.  $N_g$  zur Gesamtzahl  $N$  die Formeln:

$$(39) \quad \begin{cases} \frac{N_f}{N} = \frac{1 + \sigma e^{T_0/T} \psi(T_0/T)}{1 + \sigma e^{T_0/T}}, \\ \frac{N_g}{N} = \sigma e^{T_0/T} \frac{1 - \psi(T_0/T)}{1 + \sigma e^{T_0/T}}. \end{cases}$$

Für die in (39) auftretende Funktion  $\psi(T_0/T)$  erhält man leicht aus der Definitionsformel (37) die beiden folgenden Entwicklungen:

$$(40) \quad \left\{ \begin{aligned} \psi\left(\frac{T_0}{T}\right) &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{3 \cdot 1!} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} \\ &\quad - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{5 \cdot 2!} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{5/2} + \dots, \\ \psi\left(\frac{T_0}{T}\right) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-T_0/T}}{(T_0/T)^{1/2}} \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{T}{T_0} + \frac{1}{2} \frac{3}{2} \left(\frac{T}{T_0}\right)^2 - + \dots \right], \end{aligned} \right.$$

von denen die erste für kleine, die zweite für große Werte von  $T_0/T$  geeignet ist. Für hohe Temperaturen, d. h. für kleine Werte von  $T_0/T$  erhält man also nach (39):

$$(41) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{N_f}{N} &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sigma}{1 + \sigma} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}, \\ \frac{N_g}{N} &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sigma}{1 + \sigma} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/2}, \end{aligned} \right.$$

so daß jetzt bei hohen Temperaturen wirklich alle abspaltbaren Elektronen auch als freie zu behandeln sind. Für niedrige Temperaturen  $T_0 \gg T$  ergeben die Gleichungen (39) unter Berücksichtigung von (40) in erster Näherung

$$(42) \quad \frac{N_f}{N} = \frac{e^{-T_0/T}}{\sigma},$$

d. h. genau denselben Wert wie früher (vgl. (35)). In zweiter Näherung erhält man aber jetzt

$$(42') \quad \frac{N_f}{N} = \frac{e^{-T_0/T}}{\sigma} \left\{ 1 + \frac{\sigma}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2} - \frac{e^{-T_0/T}}{\sigma} \right\},$$

also eine ganz andere Art des Anstieges für niedrige Temperaturen. Um noch den Unterschied zwischen dem reinen Exponentialgesetz (vgl. § 9)<sup>1)</sup>

$$\frac{N_f}{N} = e^{-T_0/T}$$

und dem in (39) abgeleiteten

$$\frac{N_f}{N} = \frac{1 + \sigma e^{T_0/T} \psi\left(\frac{T_0}{T}\right)}{1 + \sigma e^{T_0/T}}$$

1) Um den Vergleich mit den anderen Kurven zu erleichtern, wird hier der eigentlich hingehörige Faktor  $1/\sigma$  weggelassen, so daß die Ordinate für  $T_0/T = 0$  den Wert 1 erhält.

zu erläutern, sind in Fig. 2 die zwei entsprechenden Kurven I und II gezeichnet. Zugleich ist noch eine Kurve gestrichelt eingetragen, die die Formel (34) darstellt. Als abhängige Variable ist  $T_0/T$  gewählt, während  $\sigma$  willkürlich gleich  $1/5$  gesetzt wurde.

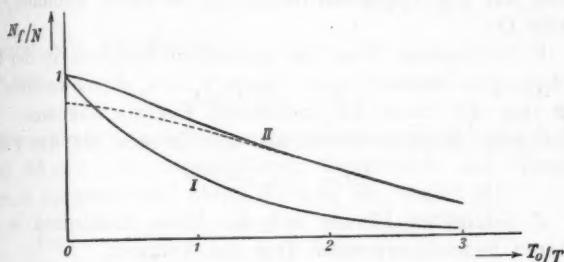


Fig. 2.

Man bemerke, daß Kurve I bei abnehmender Temperatur viel schneller abfällt wie II, ein Verhalten, auf das wir am Ende von § 9 noch zurückkommen werden.

*Annahme b* (vgl. p. 456).

Zunächst vereinfachen wir unsere Überlegungen dadurch, daß wir annehmen, von jedem Molekül könne nur ein einzelnes Elektron abdissoziieren; dann spezialisieren wir die Wirkung der ungeänderten bzw. der Restmoleküle dahin, daß letztere genau so auf ein Elektron wirken sollen, wie im vorigen Abschnitt für alle Moleküle angenommen wurde, während erstere sich verhalten sollen, wie die Kerne der Fig. 1, d. h. wie absolut starre Kugeln vom Radius  $a_0$  und Volumen  $v_0$ . Zur Berechnung der unter diesen Voraussetzungen geltenden Gleichgewichtsbedingung zwischen Elektronen und Molekülen gehen wir aus von der aus (24') zu berechnenden freien Energie  $\mathfrak{F}$ , ein Verfahren, das wir natürlich im vorigen Abschnitt gerade so hätten anwenden können. Es seien  $n_0$  Moleküle undissoziiert,  $n_1$  dagegen haben ein Elektron verloren, so daß im freien Raum  $n_1$  Elektronen umherfliegen. Wir betrachten diese drei Bestandteile unseres Systems a)  $n_1$  Moleküle, b)  $n_0$  Moleküle, c)  $n_1$  Elektronen der Reihe nach.

a) Ist das Volumen<sup>1)</sup>, über das sich ein Molekül im Innern des Leiters bewegen kann  $\Omega$ , wobei dieses unabhängig davon sein möge, ob das Molekül ein Elektron verloren habe oder nicht (beiläufig eine unwesentliche Voraussetzung), so liefert der auf die geladenen Moleküle bezogene Teil der Integration (24) soweit nur die Lagenkoordinaten in Betracht kommen, den Faktor  $\Omega^{n_1}$ .

b) Andererseits kann das gebundene Elektron in der Umgebung eines Moleküls einen Raum  $v_1 - v_0$  durchwandern, in dem ihm die durch  $h T_0$  gemessene Energie zukommt. Die ungeladenen Moleküle liefern also zum Integral (24) den Faktor

$$\{\Omega(v_1 - v_0)e^{T_0/T}\}^{n_0}.$$

c) Schließlich können sich die freien Elektronen in der früheren Bezeichnungsweise über das Volumen

$$n v - n_0 v_0 - n_1 v_1$$

bewegen und liefern also bei der Integration nach den Lagenkoordinaten den Faktor

$$(n v - n_0 v_0 - n_1 v_1)^{n_1}.$$

Nennen wir dann die Masse eines Moleküls  $M$ , die eines Elektrons  $m$  und nehmen an, daß die Bindung eines Elektrons keine Änderung in der Gesamtzahl der Freiheitsgrade ( $s$  für ein Molekül, 3 für ein Elektron) bedingt<sup>2)</sup>, so liefert die Integration über die Impulskoordinaten den Faktor:

$$(2 \pi M k T)^{\frac{s}{2} n} (2 \pi m k T)^{\frac{3}{2} n}.$$

Das Schlußresultat lautet also:

$$(43) \left\{ e^{-A} = (2 \pi M k T)^{\frac{s}{2} n} (2 \pi m k T)^{\frac{3}{2} n} \Omega^{n_1} \{\Omega(v_1 - v_0)e^{T_0/T}\}^{n_0} \{n v - n_0 v_0 - n_1 v_1\}^{n_1} \right\}.$$

1) Bei der Übertragung der Rechnungen in diesem Abschnitt auf den Vorigen ist es nicht nötig, die Beweglichkeit der Moleküle in Betracht zu ziehen.

2) Würden wir diese Annahme nicht machen, so würde das Glied mit  $\log T$  in (44) bei der späteren Variation einen Beitrag liefern, der einer Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperatur entsprechen würde.



Bis auf eine unveränderliche additive Konstante erhalten wir also für die freie Energie  $\mathfrak{F}$ :

$$(44) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\mathfrak{F}}{kT} = & -\frac{s+3}{2} n \log T - n \log \Omega - n_0 \log (v_1 - v_0) e^{T_0/T} \\ & - n_1 \log (n v - n_0 v_0 - n_1 v_1) + n_0 \log n_0 - n_0 \\ & + 2 n_1 \log n_1 - 2 n_1. \end{aligned} \right.$$

Variieren wir die Zahlen  $n_0$  und  $n_1$  um  $\delta n_0$  und  $\delta n_1$ , so muß sein

$$(45) \quad \delta n_0 + \delta n_1 = 0.$$

Andererseits ist ein Gleichgewichtszustand ebenso wie vorher durch  $\delta S = 0$ , bei festgehaltener Temperatur und Gesamtvolumen ausgezeichnet durch  $\delta \mathfrak{F} = 0$ , also ergibt (44):

$$(46) \quad \log \left\{ \frac{n v - n_0 v_0 - n_1 v_1}{(v_1 - v_0) e^{T_0/T}} \frac{n_0}{n_1^2} \right\} = \frac{n_1 (v_1 - v_0)}{n v - n_0 v_0 - n_1 v_1}.$$

Wie früher setzen wir noch

$$\sigma = \frac{v_1 - v_0}{v - v_1},$$

dann wird (46):

$$(46') \quad \log \left\{ \frac{n n_0}{n_1^2} \frac{1 + \sigma (n_0/n)}{\sigma e^{T_0/T}} \right\} = \frac{\sigma (n_1/n)}{1 + \sigma (n_0/n)},$$

wofür wir auch bei genügend kleinen Werten von  $\sigma$  schreiben können

$$(47) \quad \log \frac{n n_0}{n_1^2} \frac{1}{\sigma e^{T_0/T}} = 0,$$

oder

$$(47') \quad \frac{(n_1/n)^2}{n_0/n} = \frac{e^{-T_0/T}}{\sigma}.$$

Diese Formel faßt das Massenwirkungsgesetz für unseren Dissoziationsvorgang ( $n_0$  undissoziierte,  $n_1$  dissoziierte Moleküle), d. h.  $n_1^2/n_0 = K$  und die van t' Hoff'sche Formel für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{q}{R T^2} = \frac{s}{k T^2} = \frac{T_0}{T^2}$$

zusammen. Außer dieser Gleichung haben wir noch zur Bestimmung von  $n_0$  und  $n_1$  die Bedingung, daß die Gesamtmenge der Elektronen konstant ist:

$$(48) \quad \frac{n_0}{n} + \frac{n_1}{n} = 1.$$

Die Formeln (47') und (48) liefern die aus der Theorie der Gasdissoziation bekannten, komplizierten Formeln

$$(49) \quad \begin{cases} \frac{n_0}{n} = 1 + \frac{e^{-T_0/T}}{2\sigma} - \sqrt{\frac{e^{-T_0/T}}{\sigma} \left(1 + \frac{e^{-T_0/T}}{\sigma}\right)}, \\ \frac{n_1}{n} = \sqrt{\frac{e^{-T_0/T}}{\sigma} \left(1 + \frac{e^{-T_0/T}}{4\sigma}\right)} - \frac{e^{-T_0/T}}{2\sigma} \end{cases}$$

zur Berechnung von  $n_0$  und  $n_1$  als Funktion der Temperatur. Für verhältnismäßig niedrige Temperaturen  $T_0/T \gg 1$  kann man statt (49) schreiben:

$$(49') \quad \begin{cases} \frac{n_0}{n} = 1 - \frac{e^{-T_0/2T}}{\sigma^{1/2}} + \frac{e^{-T_0/T}}{2\sigma}, \\ \frac{n_1}{n} = \frac{e^{-T_0/2T}}{\sigma^{1/2}} - \frac{e^{-T_0/T}}{2\sigma}. \end{cases}$$

Wir haben also hier ebenso wie bei der Annahme a) in erster Näherung für kleine  $T$  das Exponentialgesetz, das also von den besonderen Vorstellungen über die Wechselwirkung zwischen Molekül und Elektron ziemlich unabhängig ist. Auf die Möglichkeit einer Entscheidung zwischen den verschiedenen möglichen Annahmen, von denen zwei hier ausführlicher betrachtet wurden; kommen wir in § 9 zurück.

#### § 4. Gleichgewicht zwischen äußeren und inneren Elektronen.

Wir denken uns ein Stück eines Leiters vom Volumen  $V$  innerhalb eines sonst vollständig leeren Raumes vom Volumen  $V'$  und fragen nach der Verteilung der Elektronen innerhalb und außerhalb des Metalles. Wir bemerken dazu zunächst, daß jedes Elektron beim Durchgang durch die Übergangsschicht eine gewisse Arbeit zu leisten hat, welche der Anziehung der zurückbleibenden Ladung des Metalles entspricht. Bekanntlich kann man die auf das Elektron wirkende Kraft ansehen als herrührend von seinem entgegengesetzt geladenen Spiegelbild in bezug auf die Metalloberfläche<sup>1)</sup>, solange man letztere als vollständig eben betrachten kann. Würde man nun noch das Elektron als punktförmig annehmen, so würde bei Annäherung an die Metalloberfläche die Kraft so stark ansteigen, daß sich für die oben gemeinte Arbeit der Wert  $\infty$  ergeben würde.

1) Vgl. auch P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 185. 1902.

Wenn nun auch die Fiktion eines punktförmigen Elektrons und einer vollständig strukturlosen Metalloberfläche stimmen wird für Elektronen, welche von der Oberfläche um den Abstand mehrerer Moleküldurchmesser entfernt sind, so kann sie uns dennoch über die Austrittsarbeit im ganzen nichts Bestimmtes aussagen. Vielmehr wird letztere wesentlich von den spezielleren Eigenschaften der Moleküle abhängen und von Metall zu Metall verschieden ausfallen. Die Größenordnung der betreffenden Arbeit leibt folgender Überschlag:

Liegt das Elektron in der Höhe  $z$  über der wieder als vollständig glatt gedachten Oberfläche, so wirkt auf dasselbe die Kraft

$$\frac{e^2}{4\pi z^2},$$

wenn wir seine in gewöhnlichen elektrostatischen Einheiten gemessene Ladung mit  $e$  bezeichnen. Der Bewegung von  $z = z_0$  bis  $z = \infty$  entspricht also die Arbeitsleistung

$$\int_{z_0}^{\infty} \frac{e^2}{4\pi z^2} dz = \frac{e^2}{4\pi z_0}.$$

Setzen wir nun für  $z_0$  ein Vielfaches des Molekulardurchmessers, so werden wir für die äußere Arbeit eine untere Grenze erhalten. Bei Gasen ist der Molekulardurchmesser von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm; setzt man für  $z_0$  die Werte  $10^{-7}$  bis  $10^{-6}$  cm, so erhält man mit  $e = 4,7 \cdot 10^{-10}$  elektrostatischen Einheiten<sup>1)</sup> für die Arbeit einen Wert zwischen

$$22 \cdot 10^{-14} \quad \text{und} \quad 22 \cdot 10^{-13} \text{ erg.}$$

Andererseits ist bei der absoluten Temperatur von  $1^\circ$  die mittlere kinetische Energie eines Atoms eines einatomigen Gases gleich

$$\frac{3}{2} k = 2,02 \cdot 10^{-16} \text{ erg.}$$

Damit also ein mit dem Metall im Temperaturgleichgewicht befindliches Elektron die Austrittsarbeit durch seine kinetische Energie überwinden kann, müßte es eine Temperatur besitzen, welche sicher höher als  $1100^\circ$ , vielleicht sogar höher als

1) Vgl. M. Planck, Strahlungstheorie, I. c. p. 162.

11000° (absolut) zu schätzen ist. Es leuchtet ein, daß unter diesen Umständen ein Entweichen von Elektronen aus einem Metall bei mittleren Temperaturen nur in äußerst geringer Menge stattfinden kann. Wir messen die Arbeit, die das Elektron beim Austritt aus dem Metall zu leisten hat durch eine Temperatur  $T_1$ , indem wir dieselbe gleich  $k T_1$  setzen;  $\frac{2}{3} T_1$  ist dann die Temperatur, von der oben die Rede war. Für die Verteilungsfunktion  $f$ , d. h. für die Anzahl Elektronen, die sich in einem unendlich kleinen vorgegebenen Lagen- und Impulsbereich befinden, liefert dann (26) ohne weiteres:

$$(50) \quad f = N \frac{e^{-\frac{E+L}{kT}}}{\int e^{-\frac{E+L}{kT}} dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3}.$$

Die vorgegebenen Lagen- und Impulskoordinaten kommen in den Funktionen  $E$  und  $L$  des Zählers zum Ausdruck, indem

$$L = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}$$

wieder die lebendige Kraft eines Elektrons ist und  $E(q_1, q_2, q_3)$  eine Funktion der Lagenparameter bedeutet, welche den Wert  $\infty$  hat in den Molekulkernen, gleich  $-k T_0$  wird im umgebenden Raum vom jedesmaligen Volumen  $v_1 - v_0$ , dann Null ist im kräftefreien Raum des Metallinnern und schließlich im Außenraum den Wert  $+k T_1$  hat.<sup>1)</sup> Formel (50) ergibt also ausgerechnet

$$(51) \quad f = \frac{N}{n(v_1 - v_0) e^{T_0/T} + n(v - v_1) + V' e^{-T_1/T}} e^{-\frac{E+L}{kT}} (2\pi m k T)^{3/2}.$$

Aus dieser Formel erhalten wir jetzt durch Integration über das kräftefreie Metallinnere und über alle Impulswerte, die dortselbst sich befindende Anzahl Elektronen zu

$$N \frac{n(v - v_1)}{n(v_1 - v_0) e^{T_0/T} + n(v - v_1) + V' e^{-T_1/T}}.$$

Ebenso findet man die im freien Raum befindliche Anzahl zu

$$(52) \quad N_a = N \frac{V' e^{-T_1/T}}{n(v_1 - v_0) e^{T_0/T} + n(v - v_1) + V' e^{-T_1/T}}.$$

1) Vgl. für die Bezeichnungen  $v$ ,  $v_0$ ,  $v_1$  auch p. 459.

Ist nun, wie es für die Metalle bei gewöhnlicher Temperatur zweifellos zutrifft,  $T \gg T_0$ , so können wir  $e^{T_0/T}$  durch 1 ersetzen. Andererseits ist zugleich  $T \ll T_1$ , so daß wir die Größe  $e^{-T_1/T}$  im Nenner vernachlässigen können. Nennen wir noch das den Elektronen im Innern des Leiters zur Verfügung stehende Volumen  $V$ , so erhalten wir also aus (52) für die Anzahl Elektronen  $N_a$ , welche das Metall bei der Temperatur  $T$  verlassen haben

$$(52) \quad N_a = N \frac{V'}{V} e^{-T_1/T}.$$

Übrigens ist es klar, daß wir die obigen Voraussetzungen über  $T$  und  $T_1$  nicht zu machen brauchen, wenn wir das Metall durch äußere Zufuhr von Elektronen stets auf der Gesamtladung Null halten. Gleichung (52') enthält zugleich das von Richardson aufgestellte Gesetz für den mit einer glühenden Metallelektrode erhältlichen Sättigungsstrom. Durch Integration über die von der Metalloberfläche weggerichteten Geschwindigkeiten kann man die Richardsonsche Formel ohne weiteres erhalten. Der betreffende pro Flächeneinheit berechnete Sättigungsstrom ergibt sich nämlich zu<sup>1)</sup>

$$N e \sqrt{\frac{k T}{2 \pi m}} e^{-T_1/T}$$

( $e$  = Ladung eines Elektrons). Von der speziellen Annahme über die Beschaffenheit der Verteilungsfunktion in dem durch die Aufrechterhaltung des Sättigungsstromes hervorgerufenen, nicht stationären Zustande ist nur das erste Glied hauptsächlich beeinflusst. Der zweite, bis jetzt allein mit einiger Genauigkeit untersuchte Faktor dürfte auch bei einer anderen mehr zutreffenden Annahme über das abgeänderte Verteilungsgesetz erhalten bleiben.

Von Interesse dürfte weiterhin noch die Frage sein nach der räumlichen Elektronendichte (im Gleichgewichtszustand) in der Nähe einer Metalloberfläche. Nach der allgemeinen Formel (26) verhalten sich die Elektronendichten an zwei verschiedenen Stellen zueinander wie

$$1 : e^{-\frac{\Delta E}{k T}},$$

1) Man vgl. z. B. J. J. Thomson, *Conduction of Electricity through Gases*, sec. ed. 1906. p. 199.

wobei  $\Delta E$  den Unterschied an potentieller Energie der beiden betrachteten Stellen bedeutet. Vergleichen wir jetzt zwei Stellen miteinander, von denen die eine weit entfernt ist von der Metalloberfläche und die zweite der letzteren viel näher liegt, so jedoch, daß wir noch immer von der Molekularstruktur der Oberfläche absehen können, so ergibt sich (vgl. den Anfang dieses Paragraphen) die Elektronendichte proportional zu

$$e^{\frac{e^2}{4z} \frac{1}{kT}}.$$

(Das  $e$  im Exponenten bedeutet die Ladung des Elektronen,  $z$  ist sein Abstand von der Metalloberfläche.) Nach dieser Formel wird also eine Dichteänderung von 1 Proz. erst auftreten in einem Abstand  $z$ , zu berechnen aus

$$e^{\frac{e^2}{4z} \frac{1}{kT}} = 1 + \frac{e^2}{4z} \frac{1}{kT} = 1,01,$$

woraus sich mit  $e = 4,7 \cdot 10^{-10}$  elektrostatischen Einheiten und mit  $k = 1,35 \cdot 10^{-16}$  erg bei  $T = 300^\circ$  absolut für  $z$  ergibt

$$z = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

Andererseits ist in einem Abstände  $z = 10^{-6}$  cm die Dichte der Elektronen auf das 4 fache, im Abstände  $5 \cdot 10^{-7}$  cm auf das 16 fache gestiegen. Wir sehen also, daß sich die anziehenden Kräfte nur in unmittelbarer Nähe der Oberfläche bemerkbar machen und dort eine Doppelschicht von negativer Elektronenladung und positiver gespiegelter Ladung verursachen, deren Dicke von der Größenordnung  $10^{-4}$  cm, d. h. von der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ist.

#### § 5. Die Potentialdifferenz zweier Metalle gegeneinander.

Die Versuche über das Aussenden negativer Elektronen, welche uns im vorigen Paragraphen veranlaßten, die Existenz einer das Metall umgebenden Elektronenatmosphäre zu folgern, legen weiterhin die Folgerung nahe, daß auch zwischen zwei einander im Vakuum gegenübergestellten Metallen Potentialdifferenzen auftreten müssen, die wir als „Volta“-differenz bezeichnen wollen. Nimmt man nämlich an, daß für zwei verschiedene Metalle 1 und 2 die zur Austrittsarbeit gehörigen

Tempe  
schald  
hind  
mehr  
verhin  
trittsa  
wenige  
verder  
arbeit  
hin sic  
das d  
arbeit  
andere  
trittsa  
größen  
durch  
schied  
quant  
stücke  
von d  
uns d  
ersten  
law. f  
differ  
Elekt  
setzen  
Zwisc  
Wert  
nimme  
hin  
zwei  
17.  
da  
17.  
noble  
den  
der  
(58)

Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  verschieden sind, so leuchtet ein, daß, sobald die Elektronenatmosphären dieser Metalle durcheinander hindurchdiffundieren können, der Gleichgewichtszustand nicht mehr derselbe ist, wie vor der z. B. durch eine Zwischenwand verhinderten Diffusion. Das Metall mit der größeren Austrittsarbeit wird im allgemeinen zunächst pro Zeiteinheit weniger Elektronen abgeben, wie das mit der kleineren. Es werden deshalb von dem Metall mit der kleineren Austrittsarbeit anfänglich Elektronen auf das andere hinüberdestilliert, bis sich zwischen beiden ein elektrisches Feld hergestellt hat, das den Austritt aus dem Metall mit der größeren Austrittsarbeit in genügendem Maße begünstigt und umgekehrt für das andere Metall verhindert. Das Metall mit der kleineren Austrittsarbeit wird sich also positiv aufladen gegen das mit der größeren, wenn nicht dieser Effekt wieder kompensiert wird durch eine in entgegengesetzter Richtung wirkende Verschiedenheit der Elektronendichte innerhalb der Metalle. Die quantitative Rechnung verläuft folgendermaßen: Die Metallstücke 1 und 2 seien im Abstände  $h$  mit ebenen Begrenzungen von der Oberfläche  $O$  einander gegenübergestellt. Wir denken uns die Elektronen vollständig frei und nennen das ihnen im ersten bzw. zweiten Metall zur Verfügung stehende Volumen  $V_1$  bzw.  $V_2$ . Im Gleichgewichtszustande möge sich eine Potentialdifferenz  $\Phi$  ausgebildet haben. Die potentielle Energie  $E$  eines Elektrons ist dann in 1 Null zu setzen, beim Übergang in den Zwischenraum springt sie auf den Wert  $kT_1$ , im Zwischenraum selbst nimmt sie proportional mit  $z$  ab, bis sie an der Oberfläche des zweiten Metalls ( $z = h$ ) den Wert

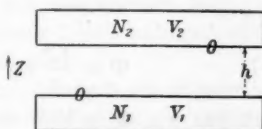


Fig. 3.

$kT_1 - e\Phi$  erreicht hat, um schließlich beim Durchgang durch die Übergangsschicht des letzteren Metalls auf den Wert  $kT_1 - e\Phi - kT_2$  herabzufallen. Nennen wir nun die Elektronenzahlen in 1 bzw. 2:  $N_1$  bzw.  $N_2$ , so ist nach dem schon am Ende des vorigen Paragraphen benutzten, aus (26) folgenden Satz bei der Temperatur  $T$ :

$$(58) \quad \frac{N_2}{N_1} = \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{kT_1 - kT_2 - e\Phi}{kT}}.$$

Andererseits entstand die Potentialdifferenz dadurch, daß  $r$ -Elektronen aus 2 in 1 übergegangen sind. Nennen wir also die ursprünglich in den beiden Metallen vorhandene Anzahl  $N_1^0$  bzw.  $N_2^0$ , so ist<sup>1)</sup>

$$(54) \quad N_1 = N_1^0 + \nu, \quad N_2 = N_2^0 - \nu.$$

Dadurch erhielt 2 die positive Ladung  $\nu e$ , 1 die negative  $-\nu e$ ; mit dieser Ladung ist das Potential  $\Phi$  verknüpft durch die Beziehung

$$(55) \quad O \frac{\Phi}{h} = 4 \pi \nu e,$$

da das Potentialgefälle gleich  $\Phi/h$  ist. Aus (54) und (55) folgt mit Rücksicht darauf, daß  $\nu$  klein ist gegen  $N_1^0$  und  $N_2^0$ :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{N_2^0}{N_1^0} \left[ 1 - \nu \left( \frac{1}{N_1^0} + \frac{1}{N_2^0} \right) \right] = \frac{N_2^0}{N_1^0} \left[ 1 - \frac{O \Phi}{4 \pi h e} \left( \frac{1}{N_1^0} + \frac{1}{N_2^0} \right) \right].$$

Zur Bestimmung von  $\Phi$  haben wir also nach (53) die Gleichung:

$$(56) \quad e^{-\frac{T_1 - T_2}{T}} e^{\frac{e \Phi}{k T}} = \frac{N_2^0 / V_2}{N_1^0 / V_1} \left[ 1 - \frac{O \Phi}{4 \pi h e} \left( \frac{1}{N_1^0} + \frac{1}{N_2^0} \right) \right].$$

Im allgemeinen ist der zweite Addend in der eckigen Klammer äußerst klein gegen 1<sup>2)</sup>, mithin erhält man für  $\Phi$  ohne weiteres

$$\frac{e \Phi}{k T} - \frac{T_1 - T_2}{T} = \log \frac{N_2^0 / V_2}{N_1^0 / V_1},$$

d. h.

$$(57) \quad \Phi = \frac{k T}{e} \log \frac{N_2^0 / V_2}{N_1^0 / V_1} + \frac{k}{e} (T_1 - T_2).$$

Drücken wir  $\Phi$  in Volt aus, so ergibt sich

$$(57') \quad \Phi_{\text{Volt}} = 8,64 \cdot 10^{-5} \left\{ T_1 - T_2 + T \log \frac{N_2^0 / V_2}{N_1^0 / V_1} \right\}.$$

1) Hierbei wird vorausgesetzt, daß man die im freien Raum zwischen den Metallen befindliche Elektronenzahl vernachlässigen kann, eine Annahme, von deren Richtigkeit man sich leicht überzeugt.

2) Nimmt man z. B.  $O = 1 \text{ cm}^3$ ,  $h = 1 \text{ cm}$  und nimmt für das Volumen jedes der beiden Metallstücke  $1 \text{ cm}^3$  an, so kann man  $N_1^0$  und  $N_2^0$  je auf  $10^{23}$  schätzen. Das betreffende Glied erhält dann mit  $\Phi = 1 \text{ Volt} = \frac{1}{300}$  elektrost. Einheiten und mit  $e = 4,7 \cdot 10^{-10}$  (elektrost.) den Wert  $1,1 \cdot 10^{-17}$ .



Sind zwei Metalle so miteinander verbunden (verlötet), daß beim Übergang von dem einen in das andere keine Austrittsarbeit im obigen Sinne zu leisten ist, so ergibt sich ihre Potentialdifferenz zu

$$(58) \quad \Phi_{\text{Volt}} = 8,64 \cdot 10^{-5} T \log \frac{N_2^0/V_1}{N_1^0/V_1}.$$

Hierbei ist überall gleiche Temperatur  $T$  des Systems vorausgesetzt. Durch dieselbe Formel wird andererseits aber auch die Thermokraft eines Thermoelementes ausgedrückt, wobei jetzt  $T$  die Temperaturdifferenz der Lötstellen bedeutet. Die höchsten beobachteten Thermokräfte belaufen sich nun auf ca.  $10^{-4}$  Volt pro Grad Temperaturdifferenz, daher würde bei einer überall gleichmäßigen Temperatur von  $300^\circ$  absolut in derselben Metallanordnung nach (58) eine Voltadifferenz von der Größenordnung einiger Hundertstel Volt auftreten. Sehr viel größere Beiträge wird nun im allgemeinen das erste Glied ( $T_1 - T_2$ ) von (57') liefern. Wir schätzten schon die der Austrittsarbeit entsprechende Temperatur auf mehrere tausend Grad; hiermit im Einklang stehen Messungen von F. Jentzsch<sup>1)</sup> über den mit Metalloxyden erreichbaren Sättigungsstrom, aus denen sich „Austrittstemperaturen“ ergeben zwischen  $2,2 \cdot 10^4$  und  $4,15 \cdot 10^4$  Grad, während z. B. Richardson bei Platin einen Wert fand, der ungefähr  $6 \cdot 10^4$  Grad entspricht. Die Unterschiede der Austrittstemperaturen werden also vermutlich von der Größenordnung  $10^4$  Grad sein und deshalb nach (57') Voltadifferenzen von der Größenordnung 1 Volt bedingen, einen Wert, wie er tatsächlich beobachtet wird.

Das erste Glied von (57') wird hiernach im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur stark überwiegen, es steht in keinem Zusammenhang mit der Thermokraft der betreffenden Metalle. Im Gegensatz dazu müßte nach (57') sich der Temperaturkoeffizient der Voltadifferenz als identisch erweisen mit der auf 1° Temperaturdifferenz der Lötstellen bezogenen Thermokraft. Schließlich weisen wir noch hin auf die schon öfter in der Literatur gemachte Bemerkung, daß die Voltasche Spannungsreihe zugleich die Metalle ordnet nach der Leichtigkeit,

1) F. Jentzsch, Über die Elektronenemission von glühenden Metalloxyden, Diss. Berlin 1908.

womit sie unter dem Einfluß der Belichtung Elektronen verlieren, ein Resultat, das durch die in Formel (57') ausgesprochene Deutung der Voltadifferenz sehr plausibel wird. Daß sowohl der lichtelektrische Effekt, wie auch die Voltadifferenz stark von der Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Metalle abhängen, ist nach der obigen Deutung, die das Hauptgewicht auf die Austrittsarbeit der Elektronen legt, selbstverständlich.

§ 6. Die allein durch die Form der Leiter bedingte gegenseitige Potentialdifferenz.

Die Überlegungen des § 5 zeigten, verglichen mit gewissen Resultaten der Beobachtung, daß man die Austrittsarbeit wahrscheinlich gänzlich auf die elektrostatische Anziehung der in der Oberfläche induzierten Ladungen schieben kann. Es ist klar, daß von diesem Standpunkte aus die betreffende Arbeit abhängig sein muß von der Form der das Metall begrenzenden Oberfläche. Andererseits sahen wir im vorigen Paragraphen, daß eine Verschiedenheit der Austrittsarbeit zweier Metalle eine sich von selbst zwischen ihnen herstellende Potentialdifferenz hervorruft. Wir werden also erwarten können, daß zwei Stücke des gleichen Metalls, aber genügend verschiedener Form, z. B. als Spitze und Platte bearbeitet, eine Potentialdifferenz gegeneinander zeigen werden. Dieser Effekt, dessen Größe wir jetzt zu berechnen haben, ist ganz analog dem bekannten Unterschied der Dampfdrucke einer Flüssigkeit über Tropfen verschiedener Größe. Nur insofern ist ein Unterschied vorhanden, als im letzteren Falle die kleineren Tropfen ganz und gar im Laufe der Zeit verschwinden, während im elektrischen Fall die durch die Destillation der Elektronen hervorgerufenen Ladungen dem weiteren Verlust bald eine Grenze setzen. Als speziellen Fall betrachten wir eine kleine Kugel vom Radius  $a$ . Das als punktförmig vorausgesetzte Elektron mit der Ladung  $e$  befinde sich im Abstände  $x$  vom Mittelpunkt der Kugel, außerhalb derselben und so weit von ihrer Oberfläche entfernt, daß von der atomistischen Konstitution derselben abgesehen werden kann. Dann wirkt letztere bekanntlich wie eine Punktladung  $-e_1$ , konzentriert im Bildpunkte des Elektrons, d. h. in einem Punkte, der auf dem durch das

Elektron hindurchgehenden Kugeldurchmesser im Abstände  $x_1$  vom Mittelpunkt gelegen ist. Dabei ist  $x_1$  und  $e_1$  zu bestimmen aus

$$(59) \quad x_1 x = a^2, \quad \frac{x_1}{x} = \frac{e_1^2}{e^2}.$$

Nennen wir noch den Abstand des Elektrons von der Kugeloberfläche  $z$  und den Abstand seines Bildes von dieser Oberfläche  $\zeta$ , so wird nach (59):

$$(59') \quad \frac{\zeta}{a} = \frac{x/a}{1 + x/a}, \quad e_1 = \frac{e}{1 + x/a}$$

und damit die auf das Elektron ausgeübte anziehende Kraft

$$(60) \quad \frac{e^2}{4x^2} \frac{1 + x/a}{(1 + x/2a)^2}.$$

Der zweite Faktor dieses Ausdruckes mißt (wie der Vergleich mit p. 467 zeigt) den Einfluß der Krümmung. Die Arbeit, die man aufzuwenden hat, um das Elektron von der Entfernung  $z_0$  aus bis ins Unendliche zu bewegen, wird schließlich

$$\int_{z_0}^{\infty} \frac{e^2}{4x^2} \frac{1 + x/a}{(1 + x/2a)^2} dz = \frac{e^2}{4z_0} \frac{1}{1 + z_0/2a}$$

oder auch entwickelt nach der kleinen Größe  $z_0/2a$ :

$$(61) \quad \frac{e^2}{4z_0} - \frac{e^2}{8a};$$

$z_0$  ist zwar klein gegen  $a$ , aber nach obigem groß gegen den Molekulardurchmesser gedacht. Die Austrittsarbeit selbst wird um die Arbeitsleistung auf der Strecke  $z = 0$  bis  $z = z_0$  größer sein, die sich nicht mehr nach der vorstehenden Formel berechnen läßt, weil sie, wie bemerkt, durch die Molekularconstitution des Leiters bedingt wird. Dagegen wird dieser unbekannte Zusatz seinem Wesen nach unabhängig davon sein, ob die immerhin noch recht kleine durch  $a$  gemessene Krümmung vorhanden ist oder nicht, so daß wir behaupten können: Bei einer Kugel vom Radius  $a$  ist die Austrittsarbeit um  $e^2/8a$  verkleinert gegenüber dem früher durch  $kT_1$  gemessenen Wert, welchen dieselbe an einer ebenen Oberfläche zeigt. Nithin liefert Formel (57) das Resultat: Stellt man eine Spitze vom Krümmungsradius  $a$  und eine Platte vom gleichen Metall

einander gegenüber, so stellt sich zwischen beiden eine Potentialdifferenz her von der Größe

$$(62) \quad \Phi = \frac{1}{e} \frac{e^2}{8a} = \frac{e}{8a},$$

wobei die Spitze negativ wird. Wird  $\Phi$  in Volt gemessen und setzt man für  $e$  seinen Wert ein, so erhält man

$$(62') \quad \Phi_{\text{Volt}} = 1,76 \cdot 10^{-8} \frac{1}{a},$$

wobei  $a$  in Zentimeter zu messen ist. Sogar für  $a = 10^{-3}$  mm erreicht  $\Phi$  erst die Größe von ca.  $10^{-4}$  Volt. Daß man eine so kleine Größe noch messen kann, scheint im Hinblick auf Nebenerscheinungen auch bei geeigneter Wahl des Metalles (Quecksilber) ziemlich aussichtslos. Es ist das Resultat aber insofern von Interesse, als es zeigt, in wie hohem Maße die im vorigen Paragraphen berechnete Voltadifferenz unabhängig ist von der Form der benutzten Metallstücke. Diese Bemerkung rechtfertigt auch die spezielle Anordnung der Metallform, wie sie in Fig. 3 benutzt war.

#### § 7. Die Grundgleichung für den Transport einer Größe durch die Elektronenbewegung.

Im Gleichgewichtszustand enthält ein Leiter nach § 2 pro  $\text{cm}^3$

$$(63) \quad e^{\alpha_0} - \beta_0 L d\sigma$$

Elektronen, deren Impulskoordinaten  $p$  dem Element

$$d\sigma = dp_1 dp_2 dp_3$$

angehören, wenn  $L$  die kinetische Energie eines Elektrons bedeutet. Die Größe  $\beta_0$  ist gleich  $1/kT$ ; die Konstante  $\alpha_0$  muß so bestimmt werden, daß das über alle möglichen Werte des Impulses erstreckte Integral

$$e^{\alpha_0} \int e^{-\beta_0 L} d\sigma$$

gleich der in Betracht kommenden Menge Elektronen pro  $\text{cm}^3$  wird. Wir wollen nun spezieller Wärmeleitung, Elektrizitätsleitung usw. betrachten, Erscheinungen, von denen wir zunächst annehmen wollen, daß sie nur durch Elektronenbewegungen hervorgerufen werden. Es ist dann ohne weiteres klar, daß, als im obigen Sinne in Betracht kommend, nur die

freien Elektronen des § 3 gelten können. Nennen wir die pro  $\text{cm}^3$  vorhandene Anzahl derselben  $\nu$ , so ist also analog wie auf p. 456 mit  $L = (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) / 2m$ :

$$(64) \quad e^{\alpha_0} = \frac{\nu}{(2\pi m k T)^{3/2}}.$$

Wir denken uns nun einen Stab von konstantem Querschnitt mit seiner Längsachse in der  $x$ -Richtung, in der eine konstante elektrische Kraft  $X$  wirken möge; außerdem sei die Temperatur sowie die Elektronendichte mit  $x$  veränderlich. In Strenge wären nun alle auf solche Nichtgleichgewichtszustände sich beziehende Probleme zu lösen, wenn man die Verteilungsfunktion unter den gegebenen Umständen kennen würde. Die Bestimmung dieser Funktion führt nun aber im allgemeinen auf eine Integralgleichung, welche sehr kompliziert und nur näherungsweise zu lösen ist. Statt dessen wollen wir eine Betrachtung ausführen, welche von der plausiblen Voraussetzung ausgeht, daß die Verteilungsfunktion gegenüber der dem stationären Zustand zukommenden, nur wenig geändert ist<sup>1)</sup>; diese wird uns, wie schon in der Einleitung bemerkt, auf dieselben Zahlenkoeffizienten führen, wie sie von Lorentz (l. c.) erhalten wurden. Fassen wir eine Stelle  $x=0$  unseres Leiters ins Auge, so würde man, wenn der Zustand stationär wäre, für die Verteilungsfunktion schreiben können

$$(65) \quad f = e^{\alpha - \beta(L + exX)},$$

wo  $\alpha$  und  $\beta$  jetzt von  $x$  abhängen und  $L + exX$  die gesamte (kinetische + potentielle) Energie eines Elektrons bedeutet. Sind nun  $\alpha$  und  $\beta$  wenig veränderlich, so werden wir statt (65) schreiben können

$$(65') \quad f = e^{\alpha_0 - \beta_0 L} \left\{ 1 + \left( \frac{d\alpha_0}{dx} - L \frac{d\beta_0}{dx} - eX\beta_0 \right) x \right\},$$

solange wir nur, wie das eben später tatsächlich der Fall ist, Zustände miteinander zu vergleichen haben von Stellen im

1) Eine Voraussetzung, die Lorentz übrigens auf dem vorher genannten Wege auch benutzt, um die Rechnungen durchführen zu können. Vgl. H. A. Lorentz, *The motion of electrons in metallic Bodies I u. II*; *Abd. v. Wetensch. Amsterdam* p. 438 u. p. 585. 1905.

Metall, die sehr wenig voneinander entfernt sind. Die Größen  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$ ,  $d\alpha_0/dx$ ,  $d\beta_0/dx$  beziehen sich dabei auf die beliebig angenommene Stelle  $x = 0$ ; die ersten beiden messen Elektronendichte und Temperatur an dieser Stelle, die beiden letzten das Gefälle dieser Größen dortselbst. Die Größe (65') wollen wir als Verteilungsfunktion für das Folgende zugrunde legen.

Wir legen jetzt ein Flächenelement  $dO$  senkrecht zur Längsrichtung des Stabes, messen für jedes Elektron eine bestimmte Eigenschaft (etwa seine kinetische Energie usw.) und fragen nach der Menge dieser Größe  $Q$ , die durch  $dO$  mehr von links nach rechts als von rechts nach links pro Zeiteinheit hindurchbefördert wird. Dabei machen wir noch die Annahme, daß die für die gerade betrachteten Elektronen

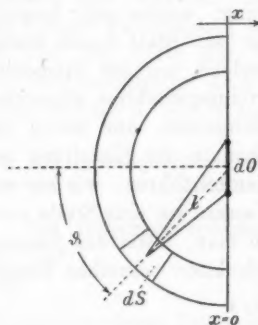


Fig. 4.

charakteristischen Größen  $\alpha$  und  $\beta$  diejenigen sind, welche dem Volumenelement unseres Körpers angehören, in denen sie zum letzten Mal zum Zusammenstoß mit einem Molekül gekommen sind. Zwei sehr bekannte Hilfsbetrachtungen mögen vorweg genommen werden.

a) Nennen wir wie oben  $f$  die Dichte der Elektronen, berechnet für ein im Innern des Metalles hervorgehobenes Raumelement  $dS$  und für ein Impulselement

$$d\sigma = dp_1 dp_2 dp_3,$$

und setzen wir den Radius eines Moleküls gleich  $a$ , denjenigen des Elektrons gleich Null, so werden in der Zeit  $dt$  mit einem Molekül zusammenstoßen die Anzahl

$$(66) \quad f d\sigma \pi a^2 c dt,$$

wenn noch unter  $c$  der Absolutwert der Geschwindigkeit von Elektronen der betreffenden Sorte verstanden wird. Hat das Metall  $\mu$ -Moleküle pro Volumeneinheit, so verschwinden also in der Zeit  $dt$  im Raumelement  $dS$

$$(66') \quad f d\sigma \pi a^2 c dt \mu dS$$

Elektronen der betreffenden Art durch Zusammenstoß. Eben-

sional müssen im stationären Zustand<sup>8</sup> durch anderweitige Zusammenstöße entstehen, so daß (66) auch die Anzahl Elektronen unserer Sorte darstellt, welche nach einem Zusammenstoß in  $dS$  dasselbe verlassen mit der für die hervorgehobene Sorte charakteristischen Geschwindigkeit (nach Richtung und Größe).

b) Hat man andererseits einen Schwarm solcher Elektronen von der Zahl  $z$ , so verliert derselbe auf dem Wege  $dl$  eine Zahl  $-dz$ , die gleich ist der Zahl der Zusammenstöße und sich daher nach der Formel (66) mit  $c dt = dl$  und  $f d\sigma = z$  berechnet, so daß

$$(67) \quad -dz = \pi a^2 \mu z dl.$$

Sind also für  $l = 0$  im ganzen  $z = z_0$  Elektronen vorhanden, so ist diese Zahl auf

$$(67') \quad z_0 e^{-\pi a^2 \mu l}$$

zusammengeschumpft nach Zurücklegung des Weges  $l$ .

Betrachten wir jetzt ein Raumelement  $dS$ , das in bezug auf das Flächenelement  $dO$  so gelegen ist, wie in Fig. 4 angedeutet, so kommen für den Durchgang durch  $dO$  nur solche Elektronen in Betracht, deren Geschwindigkeiten oder Impulse innerhalb eines räumlichen Winkels

$$d\Omega = \frac{dO}{r^2} \cos \vartheta$$

gelegen sind. Von den weiterhin noch durch den Totalwert  $mc$  bis  $m(c+dc)$  ihres Impulses charakterisierten, durch Zusammenstoß in  $dS$  entstehenden Elektronen gehen also nach a) und b) in der Zeit  $dt$

$$(68) \quad f m^3 c^2 dc d\Omega \pi a^2 c dt \mu dS e^{-\pi a^2 \mu l}$$

durch das Flächenelement  $dO$ , da wir für  $d\sigma$  den Wert  $\pi^2 c^2 dc d\Omega$  zu substituieren haben. Trägt nun jedes Elektron die Menge  $Q$  irgend einer Eigenschaft, so geht im ganzen pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit von links nach rechts:

$$(69) \quad 2 \pi^2 a^2 \mu m^3 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} Q f c^3 e^{-\pi a^2 \mu l} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta dl dc.$$

Dabei haben wir mit <sup>\*</sup>Rücksicht darauf, daß  $f$  nur von der senkrechten Entfernung  $x$  von unserem Flächenelement  $dO$  abhängt, als Raumelement  $dS$  den ringförmigen Raum vom Inhalt  $2\pi l^2 dl \sin \vartheta d\vartheta$  genommen. Setzen wir nun für  $f$  den Wert (65') ein und bedenken, daß

$$x = -l \cos \vartheta$$

zu setzen ist, so erhalten wir für die von links nach rechts durchgehende Menge der Eigenschaft  $Q$  den Wert

$$(70) \quad 2\pi^2 a^2 \mu m^3 e^{\alpha_0} \left\{ J_0 - \left( \frac{d\alpha_0}{dx} - e X \beta_0 \right) J_1 + \frac{m}{2} \frac{d\beta_0}{dx} J_2 \right\}.$$

Die drei Integrale  $J$  sind die folgenden Funktionen der in  $\beta_0 = 1/kT$  enthaltenen Temperatur

$$(71) \quad J_0 = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} Q e^{-\frac{\beta_0 m}{2} c^2} c^3 e^{-\pi a^2 \mu l} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta dl dc,$$

$$(71') \quad J_1 = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} Q e^{-\frac{\beta_0 m}{2} c^2} c^3 e^{-\pi a^2 \mu l} l \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta dl dc,$$

$$(71'') \quad J_2 = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} Q e^{-\frac{\beta_0 m}{2} c^2} c^5 e^{-\pi a^2 \mu l} l \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta dl dc.$$

Ebenso ergibt sich die von rechts nach links gehende Menge der Eigenschaft  $Q$  zu

$$(70'') \quad 2\pi a^3 \mu m^3 e^{\alpha_0} \left\{ J_0 + \left( \frac{d\alpha_0}{dx} - e X \beta_0 \right) J_1 - \frac{m}{2} \frac{d\beta_0}{dx} J_2 \right\}.$$

Als Schlußresultat haben wir also folgendes:

Definieren wir die zwei Funktionen der Temperatur  $J_1$  und  $J_2$  durch die Integrale (71') und (71''), so wird im Mittel von der Eigenschaft  $Q$  pro Zeiteinheit und Flächeneinheit befördert die Menge:

$$(72) \quad 4\pi^2 a^2 \mu m^3 e^{\alpha_0} \left\{ \frac{m}{2} \frac{d\beta_0}{dx} J_2 - \left( \frac{d\alpha_0}{dx} - e X \beta_0 \right) J_1 \right\},$$

wobei

$$(73) \quad e^{\alpha_0} = \frac{v}{(2\pi m k T)^{3/2}}, \quad \beta_0 = \frac{1}{kT}.$$



## § 8. Elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit usw.

Wir setzen jetzt zunächst  $Q = -e$  und werden dann aus (72) den von den verschiedenen Umständen herrührenden spezifischen elektrischen Strom  $J$  erhalten.

Nach (71') und (71'') wird jetzt:

$$(74) \quad \begin{cases} J_1 = -e \frac{2}{3} \frac{1}{(\pi a^3 \mu)^2} \frac{1}{(\beta_0 m)^2}, \\ J_2 = -e \frac{8}{3} \frac{1}{(\pi a^3 \mu)^2} \frac{1}{(\beta_0 m)^3} \end{cases}$$

und damit

$$(75) \quad -J = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\nu e}{\pi a^2 \mu} \left( \frac{kT}{m} \right)^{1/2} \left\{ \frac{2}{\beta_0} \frac{d\beta_0}{dx} - \frac{d\alpha_0}{dx} + e X \beta_0 \right\}.$$

Ist nun die Konzentration der Elektronen, sowie die Temperatur längs des Leiters konstant, so ist

$$\frac{d\alpha_0}{dx} = \frac{d\beta_0}{dx} = 0,$$

und wir erhalten für die Leitfähigkeit  $\sigma$  den Wert

$$(76) \quad \sigma = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\nu e^2}{\pi a^2 \mu} \frac{1}{(m k T)^{1/2}}.$$

Bedenken wir noch, daß einerseits die mittlere Geschwindigkeit  $u$  eines Elektrons mit der Temperatur verknüpft ist durch die Gleichung

$$(77) \quad \frac{m}{2} u^2 = \frac{3}{2} k T,$$

und verstehen wir andererseits mit Lorentz unter der freien Weglänge  $\lambda$  eines Elektrons die Größe

$$(78) \quad \lambda = \frac{1}{\pi a^2 \mu}$$

so kann man statt (76) auch schreiben

$$(76') \quad \sigma = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \frac{\nu e^2 \lambda u}{k T},$$

was vollständig mit dem von Lorentz angegebenen Ausdruck übereinstimmt, wenn man in Fällen, in denen die Dissoziation mitspielt, statt dem Lorentzschen  $N$  die Anzahl  $\nu$  der freien Elektronen (vgl. § 3) pro  $\text{cm}^3$  setzt.

Ebenso wie den elektrischen Strom kann man aus (72) auch den spezifischen Wärmestrom  $W$  berechnen, wenn man  $Q = (m/2)c^2$  setzt. Jetzt wird zunächst:

$$(79) \quad \begin{cases} J_1 = \frac{8}{3} \frac{m}{2} \frac{1}{(\pi a^3 \mu)^2} \frac{1}{(\beta_0 m)^3}, \\ J_2 = 16 \frac{m}{2} \frac{1}{(\pi a^3 \mu)^2} \frac{1}{(\beta_0 m)^4} \end{cases}$$

und damit

$$(80) \quad W = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\nu}{\pi a^2 \mu} \frac{(kT)^{3/2}}{m^{1/2}} \left\{ \frac{3}{\beta_0} \frac{\partial \beta_0}{\partial x} - \frac{d\alpha_0}{dx} + e X \beta_0 \right\}.$$

Der reine Wärmestrom ist dadurch charakterisiert, daß der elektrische durch (75) gemessene Strom verschwindet. Setzt man also in (75)  $J = 0$ , so kann man  $-(d\alpha_0/dx) + e X \beta_0$  berechnen und in (80) eintragen. Es entsteht

$$(81) \quad -W = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\nu}{\pi a^2 \mu} \frac{(kT)^{3/2}}{m^{1/2}} \frac{1}{\beta_0} \frac{d\beta_0}{dx}.$$

Mit Rücksicht auf

$$\frac{1}{\beta_0} \frac{d\beta_0}{dx} = - \frac{1}{T} \frac{dT}{dx}$$

ergibt sich für die Wärmeleitfähigkeit:

$$(82) \quad \kappa = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\nu}{\pi a^2 \mu} \frac{k}{m} (m k T)^{1/2}.$$

Führt man wieder die mittlere Geschwindigkeit  $u$ , sowie die freie Weglänge  $\lambda$  ein, so wird schließlich

$$(82') \quad \kappa = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \nu \lambda u k.$$

Für das Verhältnis von Wärmeleitfähigkeit zu elektrischer Leitfähigkeit ergibt (82') und (76') das Wiedemann-Franzsche Gesetz:

$$(83) \quad \frac{\kappa}{\sigma} = 2 \frac{k^2}{e^2} T.$$

Auch diese Formel stimmt im Zahlenkoeffizienten mit der von Lorentz angegebenen. Man kann überhaupt bemerken, daß (75) und (80) mit den Lorentzschen Grundformeln (21) und (22) l. c. übereinstimmen, wenn man bei der Angabe der Elektronenzahl pro  $\text{cm}^3$  nur die freien Elektronen mitzählt. Für alle anderen Schlüsse über Thermokraft usw., welche auf

Grund dieser Gleichungen erhalten werden, können wir also auf Lorentz, l. c. verweisen.

### § 9. Ansätze zur Vervollständigung der Theorie.

Vergleich mit der Erfahrung. Vermutungen über die vorhandenen Abweichungen.

Die Grundlage für die obigen Rechnungen bildete die Annahme, daß die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen hauptsächlich in Betracht kommen, daß dagegen der Einfluß der Zusammenstöße der ersteren unter sich nicht wesentlich sei. Wir überzeugen uns, daß dem nicht so sein kann. Setzt man nämlich in (76) für  $\sigma$  den Wert für Cu:

$$515 \cdot 10^{15} \frac{1}{\text{sec}} \text{ (elektrostatisch)}$$

bei 18° C., für  $e$  und  $k$  die aus der Strahlungstheorie folgenden Werte

$$e = 4,69 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ sec}^{-1} \text{ (elektrostatisch)}$$

brw.

$$k = 1,35 \cdot 10^{-16} \text{ erg,}$$

für  $m$  den aus

$$\frac{e}{m} = 1,72 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^{10} = 5,16 \cdot 10^{17}$$

folgenden Wert

$$m = 0,909 \cdot 10^{-27} \text{ g}$$

und schätzt den Radius der molekularen Wirkungssphäre in Analogie mit den Werten der Gastheorie auf  $10^{-8} \text{ cm}$ , so ergibt sich für die pro Atom vorhandene Anzahl Elektronen  $\nu/\mu$  bei  $T = 291^\circ$  der Wert:

$$\frac{\nu}{\mu} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma \frac{\pi a^2}{e^2} (m k T)^{1/2} = 8,3.$$

Berechnet man schließlich noch die Anzahl pro  $\text{cm}^3$  in Kupfer vorhandene Atome aus der Dichte  $8,7 \text{ g/cm}^3$ , dem Atomgewicht 63,6 und der Masse eines Wasserstoffatoms  $1,63 \cdot 10^{-24} \text{ g}$  zu

$$\mu = \frac{8,7}{63,6 \cdot 1,63 \cdot 10^{-24}} \frac{1}{\text{cm}^3} = 0,85 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{cm}^3},$$

so wird

$$\nu = 7,0 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{cm}^3}.$$

Man müßte die für die Hemmung der Elektronenbewegung wirksame Molekularoberfläche pro  $\text{cm}^3$  ( $\mu \pi a^2$ ) ca. achtmal so klein schätzen, wenn eine Elektronenzahl  $\nu$  gleich der Atomzahl  $\mu$  ausreichen soll, die beobachtete Leitfähigkeit zu erklären. Jedenfalls ist es klar, daß  $\nu$  von der Größenordnung der Atomzahl ( $10^{23} \text{cm}^{-3}$ ) ist; der mittlere Abstand zweier Elektronenmittelpunkte ist also von der Größenordnung

$$\sqrt[3]{10^{-23}} = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$

d. h. die Elektronen sind im Mittel so nahe zusammen, daß zwei einzelne für sich genommen schon eine Kraft aufeinander ausüben von  $0,50 \cdot 10^{-3}$  dynen. Die Annäherung ist hier so stark wirksam, daß die der Temperatur  $T = 300^\circ$  absol. entsprechende kinetische Energie, gleich  $\frac{3}{2} k T = 6 \cdot 10^{-14}$  erg, bei zentralem Stoß nur eine Annäherung um weitere  $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$ , d. h. um weniger wie den hundertsten Teil ihres ursprünglichen Abstandes bewirken würde. Wir sehen also, daß auch die Elektronen im Metall sich beim Zusammenstoß verhalten müssen wie Kugeln von einem Durchmesser von der Größenordnung des Molekulardurchmessers ( $10^{-8} \text{ cm}$ ) und daß es daher, wie vorausgeschickt, nicht erlaubt ist, die Zusammenstöße zwischen den Elektronen unter sich gegen die zwischen Elektronen und Molekülen zu vernachlässigen.

Die strenge Berücksichtigung der Elektronenzusammenstöße in den Formeln (75) und (80) für  $J$  und  $W$  erfordert, sogar dann, wenn man die Elektronen als starre Kugeln vom Radius  $a_1$  ansieht, einigermaßen umständliche Rechnungen. Es sei daher gestattet, nur das Resultat anzugeben: Man definiere zunächst, wie in der Gastheorie bei der Berechnung der freien Weglänge eine Funktion  $\psi(x)$  durch die Formel:

$$(84) \quad \psi(x) = x e^{-x^2} + (2x^2 + 1) \int_0^x e^{-x^2} dx$$

und zwei Größen  $F_0$  und  $F_1$  (die wirksame Molekularoberfläche bzw. Elektronenoberfläche für Elektronen von der Geschwindigkeit  $c$ , pro  $\text{cm}^3$  gerechnet) durch

$$(85) \quad F_0 = \mu \pi a^2, \quad F_1 = \frac{4 \nu \pi a_1^2}{\sqrt{\pi}} \frac{\psi\left(c \sqrt{\frac{m}{2kT}}\right)}{c^3 \frac{m}{2kT}}.$$

Für den elektrischen, bzw. Wärmestrom erhält man dann:

$$(85) \quad J = -4\pi m^3 \frac{\nu e}{(2\pi m k T)^{3/2}} \left\{ \frac{m}{2} \frac{d\beta_0}{dx} J_2 - \left( \frac{d\alpha_0}{dx} - e X \beta_0 \right) J_1 \right\},$$

$$(85') \quad W = 4\pi m^3 \frac{\nu \frac{m}{2}}{(2\pi m k T)^{3/2}} \left\{ \frac{m}{2} \frac{d\beta_0}{dx} J_2' - \left( \frac{d\alpha_0}{dx} - e X \beta_0 \right) J_1' \right\},$$

wobei die Größen  $J_1, J_2, J_1', J_2'$  als Funktionen der Temperatur jetzt im Gegensatze zu (71) zu berechnen sind aus den Formeln

$$(86) \quad \begin{cases} J_1 = \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT} c^2} \frac{c^3}{F_0 + F_1} dc, \\ J_2 = J_1' = \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT} c^2} \frac{c^5}{F_0 + F_1} dc, \\ J_2' = \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT} c^2} \frac{c^7}{F_0 + F_1} dc. \end{cases}$$

Es wird näherungsweise gestattet sein, die in (85) auftretende Funktion  $\psi(x)/x^2$  durch ihren asymptotischen Wert  $\psi(x)/x^2 = \sqrt{\pi}$  zu ersetzen, dann wird

$$(87) \quad F_0 + F_1 = \mu \pi a^2 + 4\nu \pi a_1^2 = \text{const},$$

in welchem Falle man die früher für  $\sigma$  und  $\kappa$  gefundenen Resultate direkt übertragen kann. Man erhält

$$(88) \quad \begin{cases} \sigma = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\nu e^2}{\mu \pi a^2 + 4\nu \pi a_1^2} \frac{1}{(m k T)^{1/2}}, \\ \kappa = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\nu k}{\mu \pi a^2 + 4\nu \pi a_1^2} \frac{k T}{(m k T)^{1/2}}. \end{cases}$$

Das Wesentliche an diesen Formeln ist, daß sie für  $\sigma$  und  $\kappa$  einzeln genommen eine andere Temperaturabhängigkeit wie (76) und (82) ergeben, da der für die Zusammenstöße wirksame Radius der Elektronen  $a_1$  mit zunehmender Temperatur abnehmen wird. Die genauere Formel für  $\sigma$  und  $\kappa$  auf Grund der Darstellung (85) zu entwickeln, lohnt sich kaum, da die hierdurch zu gewinnende Korrektur den Sinn der genannten Temperaturabhängigkeit nicht beeinflussen würde.

Die Beobachtungen des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes ergeben nämlich, wie bekannt, einen Wert, der einer Abnahme von  $\sigma$  angenähert proportional  $T$  entspricht.<sup>1)</sup> Die Drude-Lorentzsche Formel für  $\sigma$  und  $\kappa$  ergibt bei konstant gedachter Weglänge Proportionalität mit  $T^{-1/2}$ , die Formel (88) würde  $\sigma$  noch langsamer abnehmen lassen. Es ist bemerkenswert, daß die Beobachtungen nur dadurch mit der Theorie in Einklang gebracht werden können, daß man annimmt, die freie Weglänge nimmt mit zunehmender Temperatur ab, d. h. die wirksame Molekularoberfläche nimmt mit zunehmender Temperatur zu, mit anderen Worten, man muß bei festen Körpern<sup>2)</sup> gerade die entgegengesetzte Annahme machen wie in der Gastheorie, wo bekanntlich die Sutherland'sche Hypothese einer Vergrößerung der freien Weglänge mit zunehmender Temperatur den Beobachtungen über den Temperaturkoeffizienten von innerer Reibung usw. gerecht wird. Der einzige Weg, sich die Zunahme der Molekularoberfläche mit zunehmender Temperatur zu erklären, scheint mir der zu sein, daß man annimmt, im Innern fester Körper sind die Atome bzw. Moleküle nicht mehr einzeln vorhanden, sondern durch die Wirkung der van der Waalsschen Anziehungskräfte zu größeren Komplexen zusammengeballt. Es möge in diesem Zusammenhange erstens darauf hingewiesen werden, daß schon Boltzmann zeigte, daß die van der Waalssche Hypothese mit Notwendigkeit auf eine Komplexbildung führt<sup>3)</sup>, wobei jeder Komplex aus mehr wie zwei Molekülen zusammengesetzt sein muß. Zweitens weisen wir hin auf eine neuere, auf Ver-

1) Die Messungen von Jaeger und Diesselhorst, *Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst.* III. p. 273. 1900, an Al, Pb, Cd, Fe, Au, Cu, Ni, Pd, Pt, Ag, Zn ergeben als mittleren Temperaturkoeffizient zwischen 18° und 100° C. den Wert  $3,81 \cdot 10^{-3}$ . Einer Proportionalität mit  $T$  entspräche der Wert  $3,66 \cdot 10^{-3}$ .

2) Wahrscheinlich auch bei Flüssigkeiten, bei denen ja die Viskosität mit steigender Temperatur stets abnimmt, umgekehrt wie bei Gasen.

3) L. Boltzmann, *Vorlesungen über Gastheorie* 2. p. 213. Leipzig 1908. Unter der van der Waalsschen Hypothese verstehen wir im obigen das Vorhandensein anziehender Kräfte überhaupt. Die Komplexbildung ist nur in ausgesprochener Weise vorhanden, wenn der Anziehungsbereich klein gegen den mittleren Abstand der Moleküle ist.

anlassung von van der Waals unternommene Arbeit von G. van Ry<sup>1)</sup>, der durch zahlenmäßige Verwertung des Beobachtungsmaterials über die Zustandsgleichung ebenfalls zum Resultat kommt, daß die Komplexbildung eine wesentliche Rolle spielt. Drittens seien die Beobachtungen von E. Wagner<sup>2)</sup> über den Einfluß des Druckes auf die Thermokraft erwähnt, aus denen er unter Zuhilfenahme von Beobachtungen über den Einfluß des Druckes auf die Leitfähigkeit den Schluß ziehen muß, daß bei Erhöhung des Druckes und damit Verkleinerung des Gesamtvolumens die freie Weglänge zunimmt.

Was das Verhältnis  $\kappa/\sigma$  anbelangt, so fällt für dieses, wenigstens in der Näherung der Gleichung (88), die durch Berücksichtigung der Elektronen hervorgerufene Korrektur vollständig heraus und es ergibt sich wie in den anderen Theorien eine Temperaturabhängigkeit proportional  $T$ . Was den Zahlenfaktor von  $T$  betrifft, so liefert die Gleichung (83) dafür den Lorentzschen Wert  $2k^2/e^2$ . Dementsprechend ergibt sich  $\kappa/\sigma = 4,80 \cdot 10^{-11}$  dyn bei  $291^\circ$  absol., während sich aus den in der Anmerkung 1), p. 486 zitierten Messungen von Jaeger und Diesselhorst bei  $291^\circ$  absol. im Mittel der Wert  $7,9 \cdot 10^{-11}$  dyn ergibt. Nach der Drudeschen Formel würde man  $\kappa/\sigma = 7,20 \cdot 10^{-11}$  dyn erhalten haben, was viel näher mit dem mittleren beobachteten Wert übereinstimmt. Dennoch möchte ich, ganz absehen von theoretischen Gründen, auch mit Rücksicht auf die experimentellen Daten die Lorentzsche Formel vorziehen. Es ist nämlich zu erwarten, daß neben den Elektronen die Molekülreste ebenfalls einen Beitrag zur Wärmeleitung liefern werden, auch wenn sie im Mittel ihre Lage im Metall nicht ändern, so daß die Energieübertragung ohne gleichzeitigen Transport von Materie vor sich geht. (In Nichtleitern wird ja diese Art der Wärmeleitung allein oder vor-

1) G. van Ry, Schynassociatie ter verklaring van de verschillen tusschen de uitkomsten van het experiment en de toestandsvergelyking van Van der Waals (Scheinassoziation zur Erklärung der Unterschiede zwischen dem Experiment und der Zustandsgleichung von van der Waals), Dissert. Amsterdam 1908.

2) E. Wagner, Über den Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Stellung der Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe. Ann. d. Phys. 27. p. 955. 1908.

wiegend vorhanden, in Leitern also voraussichtlich nicht ganz zu vernachlässigen sein.) Dann werden wir verlangen müssen, daß der theoretische Wert für  $\kappa/\sigma$ , der nur die Elektronen berücksichtigt, stets zu klein ist. Dieses gilt nun vom Lorentzschen Wert unbedingt und zwar würde der Beitrag der Moleküle zur Wärmeleitfähigkeit im Mittel 38 Proz. des ganzen Wertes betragen (kleinster Wert bei dem leichtesten Metall Al zu 31 Proz.; größter bei den schwersten Metallen Pd und Pt zu ca. 46 Proz.). Die Drudesche Formel ergibt zwar im allgemeinen auch einen zu kleinen Wert, indessen ist er für Al zu groß, allerdings bei 18° nur um  $0,02 \cdot 10^{-11}$ ; der beobachtete Temperaturkoeffizient  $3,80 \cdot 10^{-3}$  für Al ( $3,88 \cdot 10^{-3}$  im Mittel für die anderen Metalle) gegenüber den theoretischen  $3,66 \cdot 10^{-3}$  läßt erwarten, daß dieses Verhalten bei niedrigen Temperaturen stärker zum Ausdruck kommt.

Wir haben schließlich noch das Hereinspielen der Dissoziationsformeln (vgl. § 3) in den Ausdruck (76') für die Leitfähigkeit  $\sigma$  zu erwähnen. Die Messungen von Koenigsberger haben gezeigt, daß man für verhältnismäßig niedrige Temperaturen mit einem reinen Exponentialgesetze für die Berechnung der freien Elektronen als Funktion der Temperatur auskommt. Für niedrige Temperatur gilt dementsprechend nach unserer Formel erster Näherung (42) z. B.

$$\nu = \text{const. } e^{-T_0/T}.$$

Für wachsende Temperatur kommt Koenigsberger weiterhin zu dem Resultat, daß die Dissoziationswärme, d. h. also auch unsere Temperatur  $T_0$ , mit steigender Temperatur zunehmen muß. Die Korrekturen, die nach § 3 in zweiter Näherung an dem Exponentialgesetz anzubringen sind und durch (35) und (49') ausgedrückt werden, liegen in diesem Sinne. Bei der Formel (42') hängt das Vorzeichen der Korrektur von den speziellen Werten von  $\sigma^1$ ) und  $T_0$  ab. Man kann indessen bemerken, daß ein negativer Wert des Korrektionsgliedes, d. h. eine Korrektur in der von Koenigsberger verlangten Richtung um so eher zu erwarten ist, je kleiner das Volumverhältnis  $\sigma$  für das betreffende Metall

1)  $\sigma$  bedeutet in der betreffenden Formel das auf p. 460 definierte Volumverhältnis.



angenommen werden muß. Da indessen die Formeln für die Leitfähigkeit die ihrer Temperaturabhängigkeit nach unbekannte freie Weglänge enthalten, scheint es am besten, eine Prüfung und Entscheidung für eine speziellere Dissoziationsformel aufzuschieben, bis Messungen über die Thermokraft der von Koenigsberger untersuchten Substanzen vorliegen. Aus der betreffenden Formel, die die freie Weglänge nicht enthält, ist dann  $\nu$  ohne Willkür zu berechnen.

Abschließend darf man sagen, daß eine systematische Statistik der Metallelektronen, wie sie hier auf Grund der Boltzmann-Gibbsschen Prinzipien versucht ist, eine Reihe bisher getrennter Erfahrungstatsachen in einfacher Weise überblicken läßt, daß sie andererseits vorläufig einige Lücken offen läßt, die erst bei genauerer Kenntnis der besonderen Molekulareigenschaften ausgefüllt werden können.

München, Inst. f. theoret. Physik.

(Eingegangen 28. Mai 1910).

**2. Über eine Methode  
zur Messung von logarithmischen Dekrementen  
und Schwingungszahlen elektromagnetischer  
Schwingungssysteme;  
von L. Mandelstam und N. Papalexi.**

Die Aufgabe, welche die Methode verfolgt, ist die folgende: Es liegt ein elektromagnetisches schwingendes System vor. Die Form des Schwingungsvorganges ist zu bestimmen.

Die prinzipiellen Vorteile, welche diese Methode gegenüber den bisher benutzten uns zu bieten scheint, seien gleich hier erwähnt.

1. Die Gleichheit der Frequenzen von zwei Schwingungskreisen wird durch das Nullwerden eines Effektes ( $\int_0^{\infty} i_1 i_2 dt$  Effektes) angezeigt, so daß die Frequenz eines unbekannten Kreises außerordentlich scharf bestimmt werden kann.

2. Das logarithmische Dekrement ergibt sich aus der Lage der Extremwerte desselben Effektes. Die Ermittlung der Lage ist aber im allgemeinen genauer und bequemer auszuführen als die quantitative Bestimmung einer Reihe von Ausschlägen.

3. Die Ausschläge des zum Anzeigen des  $\int i_1 i_2 dt$ -Effektes benutzten Instrumentes können so gut wie vollständig unabhängig von dem unregelmäßigen Gang des Unterbrechers bzw. der Wechselstromquelle gemacht werden, was ebenfalls eine Erhöhung der Meßgenauigkeit bedingt.

Wenn die Differentialgleichung des zu untersuchenden Vorganges bekannt ist — und man nimmt meistens an, daß das schwingende System einem System von linearen Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten genügt — so kann man — und in sehr speziellen Fällen wird man es tun — aus den Konstanten der Gleichungen die Parameter der Form rechnerisch bestimmen. Doch ist dieser Weg in den meisten

Fällen nicht gangbar. Handelt es sich z. B. um die Schwingungsform eines Kondensatorkreises mit Funkenstrecke, so kann man die Größe des „Widerstandes“ der Funkenstrecke im voraus gar nicht bestimmen. In solchen Fällen muß man vielmehr zu einer indirekten Methode greifen. Eine solche Methode ist z. B. die Bjerknessche Resonanzmethode. Man läßt das zu untersuchende System auf einen Kondensatorkreis — den Resonanzkreis — wirken und nimmt eine sogenannte Resonanzkurve irgend einer Wirkung (z. B. des Stromeffektes oder des Potentialeffektes) auf. Die Form des Schwingungsvorganges in dem zu untersuchenden System, also auch die auf den Resonanzkreis wirkende elektromotorische Kraft  $E$ , wird dabei der Funktion  $a e^{-\delta t} \sin(\nu t + \varphi)$  gleichgesetzt. Weiter wird angenommen, daß der Vorgang im Resonanzkreis durch die Differentialgleichung

$$p \frac{\partial i}{\partial t} + w i + \frac{q}{c} = E$$

bestimmt ist. Aus der Resonanzkurve werden nun  $\varepsilon = 2 \pi (\delta / \nu)$ , das logarithmische Dekrement und  $n = 2 \pi \nu$ , die Schwingungszahl ermittelt.

Bei dieser Methode sind die folgenden zwei *wesentlichen Voraussetzungen* gemacht.

*Erstens* ist vorausgesetzt, daß man dem Funken einen *konstanten*, wenn auch zunächst unbekannten Widerstand zuschreiben kann, und daß somit der zu untersuchende Kondensatorkreis der Thomsonschen Differentialgleichung genügt, und

*zweitens*, daß die *Koppelung*  $\rho$  zwischen dem zu untersuchenden Kondensatorkreis und dem Resonanzkreis *extrem los* ist.

Unter der Annahme der Konstanz des Funkenwiderstandes hat M. Wien<sup>1)</sup> die Bedingung der extremlosen Koppelung exakt formuliert. Es muß

$$\rho^2 \text{ sehr klein gegen } \frac{e_1 e_2}{\pi_2} \text{ sein.}$$

Die erste Voraussetzung des konstanten Widerstandes trifft sicher nicht zu. Darauf ist von vielen Seiten hingewiesen und

1) M. Wien, Jahrbuch für drahtlose Telegraphie 1. p. 461. 1907; Physik. Zeitschr. 8. p. 764. 1907.

es sind Vorschläge<sup>1)</sup> gemacht worden, dem spezifischen Verhalten der Funkenstrecke durch gewisse spezielle Annahmen Rechnung zu tragen. Trotzdem man über diese Fragen im klaren war, wurde und wird die Bjerknessche Methode auch bei Kondensatorkreisen mit Funkenstrecke angewandt und aus der experimentellen Resonanzkurve, die allerdings von der theoretischen abweicht, nach den Vorschriften der Bjerknesschen Theorie eine, wie man sich ausdrückt, *mittlere* Dämpfung bestimmt. Gerechtfertigt wird dies dadurch, daß die auf diese Weise bestimmte Dämpfung maßgebend für die Schärfe der Resonanz und die damit im Zusammenhange stehenden Erscheinungen ist.

Die weiter unten zu besprechende Methode geht auch von der Annahme der Konstanz des Widerstandes des Schwingungskreises aus. Im Gegensatz aber zu der Bjerknesschen Methode, die aus dem Verlauf der  $\int_0^\infty i_2^2 dt$ - oder  $\int_0^\infty V_2^2 dt$ -Kurve die Parameter der Schwingungsform ermittelt, benutzt zu diesem Zwecke die vorliegende Methode die  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ -Kurve.

Es soll zunächst die Theorie<sup>2)</sup> der  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ -Kurve besprochen, dann ein Instrument zur Messung dieses Integrals beschrieben und seine Theorie entwickelt werden, und schließlich werden kurz die gemachten Versuche mitgeteilt.

### I. Theoretischer Teil.

#### Bezeichnungen.

Es bedeuten:

$p_1, p_2, p_3$   
 $c_1, c_2$

Selbstinduktionskoeffizienten,  
Kapazitäten,

1) Vgl. z. B. J. Zenneck, Ann. d. Phys. 13. p. 822. 1904; J. Koch, Ann. d. Phys. 15. p. 865. 1904; A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 19. p. 649. 1906; 25. p. 48. 1908; H. Barkhausen, Physik. Zeitschr. 8. p. 624. 1907.

2) Die mechanischen Kräfte der elektromagnetischen Wellen auf Resonatoren sind von P. Lebedew (Wied. Ann. 52. p. 621. 1894) untersucht worden. Einige Eigenschaften von  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$  sind von M. Dieckmann Ann. d. Phys. 24. p. 771. 1907; Diss. Straßburg 1907) benutzt worden.

$p_{1,2}, p_{2,1}, p_{1,3}, p_{2,3}$	wechselseitige Induktionskoeff.,
$\varrho_1 = \frac{p_{1,2}}{p_1}, \quad \varrho_2 = \frac{p_{2,1}}{p_2}$	Koppelungskoeffizienten,
$q^2 = \varrho_1 \varrho_2$	Koppelungsparameter,
$w_1, w_2, w_3$	Widerstände,
$2\delta_1 = \frac{w_1}{p_1}, \quad 2\delta_2 = \frac{w_2}{p_2}, \quad 2\delta_3 = \frac{w_3}{p_3}$	Dämpfungskonstanten,
$\kappa_1^2 = \frac{1}{p_1 c_1}, \quad \kappa_2^2 = \frac{1}{p_2 c_2}$	
$\nu_1 = \sqrt{\kappa_1^2 - \delta_1^2}, \quad \nu_2 = \sqrt{\kappa_2^2 - \delta_2^2}$	Zyklische Schwingungszahlen,
$\tau_1 = \frac{2\pi}{\nu_1}, \quad \tau_2 = \frac{2\pi}{\nu_2}$	Perioden,
$n_1 = \frac{\nu_1}{2\pi}, \quad n_2 = \frac{\nu_2}{2\pi}$	Schwingungszahlen,
$\varepsilon_1 = \delta_1 \tau_1, \quad \varepsilon_2 = \delta_2 \tau_2$	natürliche logarithm. Dekremente <sup>1)</sup> ,
$i_1, i_2, i_3$	Stromstärken,
$q_1, q_2$	Elektrizitätsmengen.
$J_1 = \int_0^\infty i_1^2 dt, \quad J_2 = \int_0^\infty i_2^2 dt, \quad J_{1,2} = \int_0^\infty i_1 i_2 dt.$	

## 1. Theorie der Methode.

Die Differentialgleichungen zweier induktiv gekoppelter Kondensatorkreise sind bekanntlich die folgenden:

$$(1) \quad \begin{cases} \frac{\partial i_1}{\partial t} + 2\delta_1 i_1 + \kappa_1^2 q_1 + \varrho_1 \frac{\partial i_2}{\partial t} = 0, \\ \frac{\partial i_2}{\partial t} + 2\delta_2 i_2 + \kappa_2^2 q_2 + \varrho_2 \frac{\partial i_1}{\partial t} = 0. \end{cases}$$

Die Anfangsbedingungen<sup>2)</sup> sollen die folgenden sein. Für  $t=0$ :

$$(2) \quad \begin{cases} i_1 = i_{10}, & i_2 = 0, \\ q_1 = q_{10}, & q_2 = 0. \end{cases}$$

Außerdem werden für  $t = \infty$  alle  $i$  und  $q$  verschwinden.

1) Die Größen  $\eta_1 = 2\pi \frac{\delta_1}{\kappa_1}$ ,  $\eta_2 = 2\pi \frac{\delta_2}{\kappa_2}$ , die weiter unten eingeführt werden, sind, solange  $\delta_1^2$  bzw.  $\delta_2^2$  gegenüber  $\kappa_1^2$  zu vernachlässigen sind, praktisch gleich  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$ , d. h. den logarithmischen Dekrementen bei Resonanz.

2) Wir führen etwas allgemeinere Anfangsbedingungen ein, als man in diesem Falle sonst gewöhnlich tut.

Aus (1) erhält man durch Elimination die charakteristischen Gleichungen für  $i_1$  und  $i_2$ :

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} (1 - \varrho^2) \frac{\partial^2 i_1}{\partial t^2} + 2(\delta_1 + \delta_2) \frac{\partial^2 i_1}{\partial t^2} + (\kappa_1^2 + \kappa_2^2 + 4\delta_1 \delta_2) \frac{\partial i_1}{\partial t} \\ + 2(\delta_1 \kappa_2^2 + \delta_2 \kappa_1^2) i_1 + \kappa_1^2 \kappa_2^2 q_1 = 0, \end{aligned} \right.$$

$$(4) \quad (1 - \varrho^2) \frac{\partial^2 i_2}{\partial t^2} + \dots + \kappa_1^2 \kappa_2^2 q_2 = 0.$$

Multipliziert man nun die Gleichung (4) der Reihe nach mit  $\partial^2 i_2 / \partial t^2$ ,  $\partial i_2 / \partial t$  und  $i_2$  und integriert die erhaltenen Gleichungen zwischen 0 und  $\infty$ , so erhält man durch partielle Integration unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen (2) und Gleichung (1) die folgenden drei linearen Gleichungen mit drei Unbekannten:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^\infty \left( \frac{\partial^2 i_2}{\partial t^2} \right)^2 dt, \quad \int_0^\infty \left( \frac{\partial i_2}{\partial t} \right)^2 dt \quad \text{und} \quad \int_0^\infty i_2^2 dt; \\ & 2(\delta_1 + \delta_2) \int_0^\infty \left( \frac{\partial^2 i_2}{\partial t^2} \right)^2 dt - 2(\delta_1 \kappa_2^2 + \delta_2 \kappa_1^2) \int_0^\infty \left( \frac{\partial i_2}{\partial t} \right)^2 dt = A_1, \\ & - (1 - \varrho^2) \int_0^\infty \left( \frac{\partial^2 i_2}{\partial t^2} \right)^2 dt + (\kappa_1^2 + \kappa_2^2 + 4\delta_1 \delta_2) \int_0^\infty \left( \frac{\partial i_2}{\partial t} \right)^2 dt \\ & \quad - \kappa_1^2 \kappa_2^2 \int_0^\infty i_2^2 dt = A_2, \\ & - 2(\delta_1 + \delta_2) \int_0^\infty \left( \frac{\partial i_2}{\partial t} \right)^2 dt + 2(\delta_1 \kappa_2^2 + \delta_2 \kappa_1^2) \int_0^\infty i_2^2 dt = A_3, \end{aligned} \right.$$

wo:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} A_1 &= \frac{1}{2} (1 - \varrho^2) \left( \frac{\partial^2 i_2}{\partial t^2} \right)_0^2 + (\kappa_1^2 + \kappa_2^2 + 4\delta_1 \delta_2) \frac{1}{2} \left( \frac{\partial i_2}{\partial t} \right)_0^2, \\ A_2 &= (1 - \varrho^2) \left( \frac{\partial i_2}{\partial t} \right)_0 \left( \frac{\partial^2 i_2}{\partial t^2} \right)_0 + (\delta_1 + \delta_2) \left( \frac{\partial i_2}{\partial t} \right)_0^2, \\ A_3 &= -\frac{1}{2} (1 - \varrho^2) \left( \frac{\partial i_2}{\partial t} \right)_0^2. \end{aligned} \right.$$

Aus (5) erhält man nun:

$$\int_0^{\infty} i_1^3 dt = J_2 = \frac{A_1 (1 - \varrho^2) (\delta_1 + \delta_2) + 2 (\delta_1 + \delta_2)^2 A_2 + [\varrho^2 (\delta_1 x_2^2 + \delta_2 x_1^2) + 4 \delta_1 \delta_2 (\delta_1 + \delta_2) + (\delta_1 x_1^2 + \delta_2 x_2^2)] A_3}{2 A},$$

$$A = (\delta_1 x_2^2 + \delta_2 x_1^2) [\varrho^2 (\delta_1 x_2^2 + \delta_2 x_1^2) + 4 \delta_1 \delta_2 (\delta_1 + \delta_2)] + \delta_1 \delta_2 (x_1^2 - x_2^2)^2.$$

Nach Einsetzen der Werte von  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  aus (6) und Berücksichtigung der Anfangsbedingung erhält man schließlich:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \cdot J_2 &= \frac{\varrho^2}{4} (x_1^2 q_{10} + 2 \delta_1 i_{10})^2 (\delta_1 x_2^2 + \delta_2 x_1^2) \\ &\quad + \frac{\varrho^2}{4} x_1^4 (\delta_1 + \delta_2) i_{10}^2. \end{aligned} \right.$$

Auf analoge Weise erhält man

$$J_{1,2} = \int_0^{\infty} i_1 i_2 dt. \quad 1)$$

Zu diesem Zwecke multipliziert man die Gleichung (3) bzw. mit

$$q_2, \quad i_2, \quad \frac{\partial i_2}{\partial t}, \quad \frac{\partial^2 i_2}{\partial t^2}$$

und die Gleichung (4) bzw. mit

$$q_1, \quad i_1, \quad \frac{\partial i_1}{\partial t}, \quad \frac{\partial^2 i_1}{\partial t^2}$$

und integriert die so erhaltenen acht Gleichungen in bezug auf  $t$  zwischen den Grenzen 0 und  $\infty$ . Indem man nun partiell integriert und die Anfangsbedingungen (2) berücksichtigt, erhält man acht lineare Gleichungen mit acht Unbekannten:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} q_1 q_2 dt, \quad \int_0^{\infty} q_2 i_1 dt, \quad \int_0^{\infty} i_1 i_2 dt, \quad \int_0^{\infty} i_1 \frac{\partial i_2}{\partial t} dt, \quad \int_0^{\infty} \frac{di_1}{dt} \frac{di_2}{dt} dt, \\ \int_0^{\infty} \frac{d^2 i_1}{dt^2} \frac{di_2}{dt} dt, \quad \int_0^{\infty} \frac{d^2 i_1}{dt^2} \frac{d^2 i_2}{dt^2} dt \quad \text{und} \quad \int_0^{\infty} \frac{d^2 i_1}{dt^2} \frac{d^3 i_2}{dt^2} dt. \end{aligned}$$

1) Man erhält  $J_{1,2}$  übrigens auch direkt aus  $J_2$ ; vgl. M. Dieckmann, l. c.

Nach Ausführung aller Rechnungen erhält man:

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} J_{1,2} = \frac{Q_2}{4A} \{ & (x_2^2 - x_1^2) [(\delta_2 + \rho^2 \delta_1) x_1^2 + 4 \delta_1^2 \delta_2] i_{10}^2 \\ & + \delta_2 x_1^4 q_{10}^2 + 4 \delta_1 \delta_2 x_1^3 q_{10} i_{10} \\ & + (\delta_1 + \delta_2) (\rho^2 x_1^2 + 4 \delta_1 \delta_2) x_1^2 i_{10}^2 \} \end{aligned} \right.$$

Die Formeln (7) und (8) geben uns also die Integrale  $J_2$  und  $J_{1,2}$  bei zwei gekoppelten Kondensatorkreisen bei beliebigen Konstanten: Dämpfungskonstanten und Koppelungskoeffizienten in geschlossener algebraischer Form. Die Methode, von der wir dabei Gebrauch machten, läßt sich nun ohne weiteres auch auf den Fall von beliebig vielen, beliebig gekoppelten Kondensatorkreisen übertragen. Das Verfahren ist überall das gleiche: es wird die charakteristische Gleichung bestimmt, und je nachdem man die Effektivwerte der Quadrate oder der Produkte erhalten will, multipliziert man die Gleichung für  $i_x$  mit  $i_x$ ,  $\partial i_x / \partial t \dots$  usw. oder mit  $i_m$ ,  $\partial i_m / \partial t, \dots$  usw., wo  $m \leq x$  ist. Durch partielle Integration unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen erhält man dann soviel lineare Gleichungen, als man Integralwerte hat.<sup>1)</sup> Wir gehen jetzt zur Betrachtung spezieller Fälle über.

#### Gewöhnliche Funkenerregung.

In diesem Falle hat man die Anfangsbedingungen für  $t=0$ :

$$q_1 = q_{10}, \quad i_{10} = 0, \quad q_{20} = 0, \quad i_{20} = 0.$$

Wir setzen  $x = (x_2^2 - x_1^2) / x_1^2$  und führen  $\eta_1$  und  $\eta_2$  ein. (Vgl. Anm. 1, p. 493.) Dann hat man:

$$(8_1) \quad J_{1,2} = m \cdot \frac{x}{A},$$

wo

$$m = \frac{\pi}{2} Q_2 \eta_2 x_1 q_{10}^2$$

1) Diese Theorie hatten wir schon Weihnachten 1907 ausgearbeitet. In seiner Arbeit in der Physik. Zeitschr. 9. p. 437. 1908 hat inzwischen B. Mackú dasselbe Verfahren angegeben, um die Integralwerte aus den Differentialgleichungen direkt zu berechnen. In einer späteren Arbeit (Jahrb. f. drahtlose Telegraphie 2. p. 251. 1909) werden von B. Mackú ausführlich die für die Messung wichtigen Integralwerte zweier gekoppelter Schwingungskreise behandelt.



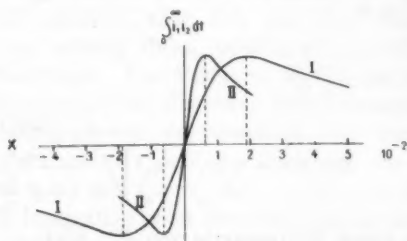


Aus (8) folgt weiter:

$$(16) \quad 6. \quad \eta_1 + \eta_2 = \pi \sqrt{x_1 x_2} \sqrt{\frac{1 + \frac{\pi^2 \varphi^2}{\eta_1 \eta_2}}{1 + \varphi^2 \frac{\eta_1}{\eta_2}}},$$

wo  $x_1$  und  $x_2$  zwei Werte von  $x$  sind, für welche  $J_{1,2}$  den gleichen Wert hat, d. h.  $J_{1,2}(x_1) = J_{1,2}(x_2)$ .

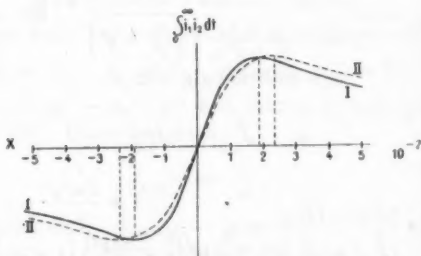
In den Figg. 1 und 2 ist der Verlauf der für verschiedene  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  und  $\varphi$  berechneten  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ -Kurven gezeichnet.



Extremlose Koppelung  $\varphi^2 = 0$ .

Kurve I:  $\eta_1 = 0,05$ ,  $\eta_2 = 0,01$ . Kurve II:  $\eta_1 = 0,01$ ,  $\eta_2 = 0,01$ .

Fig. 1. Einfluß der Dämpfung.



Kurve I:  $\varphi^2 = 0$ . Kurve II:  $\varphi^2 = \eta_1 \eta_2 / 2 \pi^2$ .  
 $\eta_1 = 0,05$ ,  $\eta_2 = 0,01$ .

Fig. 2. Einfluß der Koppelung.

Aus dem Verlauf der  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ -Kurve, bzw. aus den Formeln (9) bis (16) lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Ändert man  $x$  von  $-1$  bis  $+\infty$ , so daß alle übrigen Parameter unverändert bleiben, also etwa im sekundären Kreis die Kapazität  $c_2$  (von  $c_2 = \infty$  bis  $c_2 = 0$ ), wie man bei der Aufnahme einer gewöhnlichen Bjerknesschen Resonanzkurve zu tun pflegt, so nimmt zunächst  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$  vom Wert, der durch Gleichung (14) gegeben ist, bis zum Minimalwert  $\bar{J}_{1,2}$  ab, den es bei  $x = -x_0$  ( $c_2 = c_2^-$ ) erreicht, wächst dann, indem es bei  $x = 0$  ( $c_2 = c_{20}$ ) durch Null hindurchgeht, bis zum Maximalwert  $\bar{J}_{1,2}^+$ , den es bei  $x = x_0$  ( $c_2 = c_2^+$ ) erreicht, und fällt bei weiter abnehmendem  $c_2$  auf Null ab. Die Größe von  $x$ , bei welcher  $J_{1,2}$  gleich Null wird, ist Null, also von  $\rho^2$  unabhängig, dagegen hängt die Lage der Extremwerte, wie allgemein die Form der  $J_{1,2}$ -Kurve (vgl. Gleichung (16)) von  $\rho^2$  ab. Nun werden aber diese Größen von  $\rho^2$  unabhängig, falls man

$$\rho^2 \text{ gegenüber } \frac{\eta_1 \eta_2}{2\pi^2}$$

vernachlässigen darf.<sup>1)</sup> Diese Bedingung, die mit der M. Wienschen Bedingung der extrem losen Koppelung bei der Bjerknesschen Methode wesentlich identisch ist, wollen wir nun im folgenden als erfüllt betrachten. Unter dieser Voraussetzung erhalten wir:

$$(8) \quad J_{1,2} = \frac{\pi^2}{2} \frac{q_2 x_1 q_1^2}{\eta_1} \frac{x}{\pi^2 x^2 + (\eta_1 + \eta_2)^2 + \eta_1 (\eta_1 + \eta_2) x},$$

$$(9) \quad J_{1,2} = 0 \quad \text{für} \quad x = \frac{x_2^2 - x_1^2}{x_1^2} = \left( \frac{c_{20} - c_2}{c_2} \right) = 0,$$

$$(10) \quad \frac{\partial J_{1,2}}{\partial t} = 0, \quad \text{für} \quad \pi x = \pm (\eta_1 + \eta_2),$$

$$(11) \quad \eta_1 = 2\pi \frac{|\bar{J}_{1,2}| - |\bar{J}_{1,2}^+|}{|\bar{J}_{1,2}| + |\bar{J}_{1,2}^+|},$$

$$(12) \quad \pi^2 x_1 x_2 = (\eta_1 + \eta_2)^2.$$

Aus diesen Formeln folgt nun: Die  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ -Kurve bei extrem-loser Koppelung gestattet die Parameter des Kreises 1 zu bestimmen, und zwar erhält man die Schwingungsdauer nach

1) Denn es ist praktisch  $\eta_1 \eta_2 / 2\pi^2$  fast immer kleiner wie  $\eta_2 / \eta_1$ .

der Gleichung (9<sub>1</sub>) und das logarithmische Dekrement nach der Gleichung (10<sub>1</sub>) aus der Lage der Extremwerte von  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ . Diese theoretische Betrachtung liefert also folgendes Verfahren zur Bestimmung der Konstanten

$$\kappa_1^2 = \nu_1^2 + \delta_1^2 \quad \text{und} \quad \eta_1 = 2\pi \frac{\delta_1}{\kappa_1}$$

eines Kondensatorkreises.

Der zu untersuchende Kondensatorkreis wird mit einem zweiten „Resonanzkreis“ mit variabler Kapazität  $c_2$ , dessen Konstanten

$$\eta_2(\varepsilon_2) \quad \text{und} \quad \kappa_2^2 = \frac{1}{p_2 c_2}$$

bekannt sind, extrem lose gekoppelt und die Kurve des  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$  Effektes als Funktion von  $c_2$  bestimmt. Für den Wert von  $c_2 = c_{20}$ , für welchen  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt = 0$  ist, ist nun

$$\kappa_1^2 = \kappa_2^2 = \frac{1}{p_2 c_{20}}$$

Für die Werte von

$$c_2 = \begin{cases} + \\ - \end{cases} c_2$$

für welche  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$  ein  $\begin{cases} \text{Maximum} \\ \text{Minimum} \end{cases}$  wird, ist

$$\eta_1 + \eta_2 = \pi |x| = \pi \left| \frac{c_{20} - c_2}{c_2} \right| \quad \text{bzw.} \quad \pi \left| \frac{c_{20} - c_2}{c_2} \right|.$$

Wegen der Unsicherheit, mit welcher die genaue Lage der Extremwerte bei dem verhältnismäßig flachen Verlauf der Kurve in der Nähe der Extremwerte ermittelt werden kann, ist bei *genaueren* Bestimmungen das Verfahren, das auf Formel (16<sub>1</sub>) begründet ist, vorzuziehen. Nach diesem Verfahren bestimmt man die Werte  $c_2'$ ,  $c_2''$ , für welche  $J_{1,2}$  den gleichen Wert (auch dem Zeichen nach) hat, und erhält

$$(20) \quad \eta_1 + \eta_2 = \pi \sqrt{\frac{c_{20} - c_2'}{c_2'} \cdot \frac{c_{20} - c_2''}{c_2''}}$$

## „Stoßerregung“.

Bei der Stoßerregung ist man nicht berechtigt, ohne weiteres anzunehmen, daß zur Zeit  $t = 0$ , d. h. im Moment der durch das Abreißen des Funkens bewirkten automatischen Ausschaltung des Stoßkreises, der Strom in dem vom Stoßkreis erregten primären Kreis gleich Null ist, also, daß  $i_0 = 0$  ist. Aus der allgemeineren Formel (8), die für beliebige  $i_0$  gilt, kann man aber sich leicht überzeugen, daß im Falle einer extremlosen Koppelung die von  $i_0$  abhängigen Glieder sowohl auf die Form der  $J_{1,2}$ -Kurve wie auch der  $J_2$ -Kurve praktisch keinen Einfluß haben. Man ist also in diesem Falle berechtigt, die für die Funkenerregung erhaltenen Formeln auch auf die Stoßerregung anzuwenden.

## 2. Theorie des Instrumentes.

Um  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$  zu messen<sup>1)</sup>, wäre es am einfachsten, ein Dynamometer zu gebrauchen, durch dessen eine Spule der Strom  $i_1$  und durch die andere der Strom  $i_2$  durchgeschickt werden kann. Bei der Kleinheit der zu messenden Kräfte und bei der praktisch stets zu erfüllenden Bedingung eines kleinen Widerstandes macht die Konstruktion eines Dynamometers mit Stromzuführungen zu der beweglichen Spule Schwierigkeiten. Aus diesen Gründen wurde als Meßinstrument für  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$  folgendes *Dynamometer* („Kurzschlußring“-dynamometer) konstruiert. Da sich das Instrument bei unseren Messungen sehr gut bewährt hat, auch bezüglich der mechanischen Eigenschaften (Konstanz der Nullage, Kleinheit der Schwingungsdauer, gute Dämpfung), so wollen wir es näher beschreiben und auf die Theorie des Instrumentes etwas genauer eingehen.

In der mittleren Ebene einer flachen Spule  $S_2$  (Fig. 3) aus wenigen Windungen hängt an bifilarer Aufhängung konzentrisch mit  $S_2$  ein Ring aus dünnem Aluminiumblech. Kon-

1) Eine Methode zur Messung von  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$  hat M. Dieckmann (l.c.) ausgearbeitet.

zentrisch sowohl zum Ring wie auch zu  $S_2$  befindet sich in der zum Ring senkrechten, durch die Drehungsachse hindurchgehenden Ebene eine zweite ebenso flache Spule  $S_1$ . Sowohl  $S_1$  wie auch  $S_2$  können um die Drehungsachse des Ringes

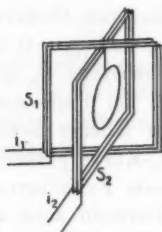


Fig. 3. Schema der Anordnung der Spulen des Dynamometers.

mittels Schraubenvorrichtung beliebige kleine Drehungen erteilt werden. Gemessen werden mittels Skala und Fernrohr die Drehungswinkel des Ringes. Die Dimensionen der Teile des Apparates waren die folgenden.

Die Spulen  $S_1$  bzw.  $S_2$  bestanden aus zwei bzw. vier Windungen 2 mm starken, isolierten Kupferdrahtes und hatten quadratische Form. Die Seitenlänge der Quadrate betrug für die Spule  $S_1$  9,5 cm, für die Spule  $S_2$  6,5 cm. Die Nadel hatte die Form eines Ringes von

4 cm äußerem Durchmesser, der Breite 3 mm und 0,1 mm Dicke. Der Ring wurde mit Seidenpapier beklebt, trug in der Mitte einen kleinen Glasspiegel und befand sich zwischen einer Glasplatte, die die vordere Seite der Spule  $S_2$  bedeckte, und einem Blatt schwarzen Papiers, das auf der hinteren Seite von  $S_2$  befestigt war. Auf diese Weise wurde eine vorzügliche Dämpfung erzielt.

Die Wirkungsweise des Apparates ist nun die folgende. Man schickt den Strom  $i_2$  durch  $S_2$ ; dann wird in dem Ring ein Strom  $i_3$  induziert, der, falls der induktive Widerstand des Ringes genügend groß<sup>1)</sup> gegen den Ohmschen Widerstand ist, proportional zu  $i_2$  ist. Wegen der symmetrischen Lage des Ringes in bezug auf  $S_2$  wird auf den Ring kein Drehmoment ausgeübt. Schickt man aber den Strom  $i_1$  durch  $S_1$ , so induziert  $i_1$  keinen Strom in dem Ringe, übt aber, falls in dem Ringe schon ein Strom  $i_3$  fließt, ein zu  $i_1 i_3$  proportionales Drehmoment. Schickt man also gleichzeitig durch  $S_1$  den Strom  $i_1$  und durch  $S_2$  den Strom  $i_2$ , so wirkt auf den Ring ein zu  $i_1 i_2$  proportionales Drehmoment. Benutzt man also das Instrument in der Weise, daß man die Nadel etwa mittels

1) Vgl. unter Anmerkung p. 503.

eines Torsionskopfes in die Nullage zurückführt, so wäre dann der Drehungswinkel proportional zu  $\int_0^{\infty} i_1 i_2 dt$ . Nun ist aber

1. schwierig eine vollkommene Abgleichung zu erzielen und
2. ist es viel einfacher — und so haben wir das Instrument stets benutzt — direkt die Ausschläge zu messen.

Da in diesem Falle der Ring aus der Nullage um einen kleinen Winkel  $\vartheta$  verdreht wird, so treffen die Voraussetzungen der entwickelten einfachen Theorie nicht mehr zu. Um nun aus den Ausschlägen auf die Werte von  $\int_0^{\infty} i_1 i_2 dt$  schließen zu können, müssen wir auf die Theorie des Instrumentes näher eingehen.

Die genauere Theorie des Dynamometers gestaltet sich folgendermaßen.

Bezeichnen wir durch  $p_3$  den Selbstinduktionskoeffizienten des Ringes, durch  $p_{1,3}$  bzw.  $p_{2,3}$  die wechselseitigen Induktionskoeffizienten zwischen  $J_1$  bzw.  $J_2$  und dem Ring, durch  $W$  die magnetische Energie des Systems, also

$$W = p_{1,3} i_1 i_3 + p_{2,3} i_2 i_3 + p_{1,1} i_1^2 + \frac{1}{2} p_1 i_1^2 + \frac{1}{2} p_2 i_2^2 + \frac{1}{2} p_3 i_3^2,$$

durch  $N$  die Zahl der Einzelentladungen in der Sekunde und durch  $a^2$  die Direktionskraft der Aufhängung, so ist der Drehungswinkel  $\vartheta$  durch die Gleichung

$$(17) \quad a^2 \vartheta = N \int_0^{\infty} \left( \frac{dW}{d\vartheta} \right)_i dt$$

bestimmt, wobei bei der Differentiation nach  $\vartheta$  die Ströme  $i$  als von  $\vartheta$  unabhängig anzusehen sind. Nun ist

$$\left( \frac{\partial W}{\partial \vartheta} \right)_i = \left( \frac{\partial p_{1,3}}{\partial \vartheta} i_1 + \frac{\partial p_{2,3}}{\partial \vartheta} i_2 \right) i_3$$

und, da nach der Voraussetzung<sup>1)</sup>

$$(18) \quad p_3 i_3 = -p_{1,3} i_1 - p_{2,3} i_2,$$

1) Die Bedingungen, unter welchen man von dem Einfluß des Widerstandes eines induktiven Kreises in einem gedämpften Wechselstrom absehen darf, sind von N. Papalex (Ann. d. Phys. 14. p. 756. 1904) abgeleitet worden. Auf den hier betrachteten Fall dürfen die Bedingungen nicht ohne weiteres übertragen werden. In der Tat zeigt

so ist

$$\left( \frac{\partial W}{\partial \vartheta} \right)_i = - \frac{1}{2 p_s} \left\{ \frac{\partial (p_{1,2})}{\partial \vartheta} i_1^2 + \frac{\partial (p_{2,3})}{\partial \vartheta} i_2^2 + 2 \frac{\partial (p_{1,2} p_{2,3})}{\partial \vartheta} i_1 i_2 \right\},$$

und

$$\begin{aligned} a^2 \vartheta = - \frac{N}{2 p_s} \left\{ \frac{\partial p_{1,2}}{\partial \vartheta} \int_0^\infty i_1^2 dt + \frac{\partial p_{2,3}}{\partial \vartheta} \int_0^\infty i_2^2 dt \right. \\ \left. + 2 \frac{\partial (p_{1,2} p_{2,3})}{\partial \vartheta} \int_0^\infty i_1 i_2 dt \right\}. \end{aligned}$$

Nun kann man, indem man  $\vartheta^2$  und höhere Potenzen von  $\vartheta$  vernachlässigt, allgemein setzen:

eine genauere Rechnung, die wir für den Fall einer extrem losen Kopplung durchgeführt haben, daß man mit dem Apparat in der ersten Annäherung nicht  $J_{1,2}$ , sondern

$$J_{1,2} + \frac{\eta_2 \eta_3}{\pi^2 \varrho_2} J_2$$

mißt. Hier bezeichnet

$$\eta_3 = \frac{2 \pi \delta_3}{x_1}, \quad \text{wo} \quad 2 \delta_3 = \frac{w_3}{p_3}$$

die Dämpfungskonstante der beweglichen Spule (des Ringes) bedeutet. Daraus folgt weiter, daß der Ausschlag verschwindet nicht für  $x = 0$ , sondern

$$x = - \frac{\eta_3 (\eta_1 + \eta_2)}{\pi^2}$$

und daß der Ausschlag Maximum wird für

$$\pi^2 x + \eta_3 (\eta_1 + \eta_2) = \pm \pi (\eta_1 + \eta_2).$$

Mit anderen Worten: um den Resonanzpunkt zu finden, muß man zu dem  $x$ , bei welchem der Ausschlag Null ist, eine Korrektur

$$+ \frac{\eta_3 (\eta_1 + \eta_2)}{\pi^2}$$

anbringen. Dagegen bestimmt sich die Summe  $\eta_1 + \eta_2$  aus der Lage der Maxima richtig. Wir erhalten also als Bedingung für die Zulässigkeit der Vernachlässigung des Widerstandes in der beweglichen Spule  $\frac{\eta_3 (\eta_1 + \eta_2)}{\pi^2}$  muß kleiner sein als die Genauigkeitsgrenze, mit welcher der Resonanzpunkt bestimmt werden soll.



$$(19) \quad \begin{cases} -\frac{1}{2p_3} \frac{\partial}{\partial \vartheta} p_{1,3} = L_1 + M_1 \vartheta, \\ -\frac{1}{2p_3} \frac{\partial}{\partial \vartheta} p_{2,3} = L_2 + M_2 \vartheta, \\ -\frac{1}{2p_3} \frac{\partial}{\partial \vartheta} 2p_{1,3} p_{2,3} = L_{1,2} + M_{1,2} \vartheta, \end{cases}$$

so daß:

$$a^2 \vartheta = N \{ (L_1 + M_1 \vartheta) J_1 + (L_2 + M_2 \vartheta) J_2 + (L_{1,2} + M_{1,2} \vartheta) J_{1,2} \},$$

wo für

$$\int_0^\infty i_1^2 dt, \quad \int_0^\infty i_2^2 dt \quad \text{und} \quad \int_0^\infty i_1 i_2 dt$$

die Bezeichnungen  $J_1$ ,  $J_2$  und  $J_{1,2}$  eingeführt sind.

Daraus erhält man schließlich:

$$(20) \quad \vartheta = N \frac{L_1 J_1 + L_2 J_2 + L_{1,2} J_{1,2}}{a^2 + N [M_1 J_1 + M_2 J_2 + M_{1,2} J_{1,2}]}.$$

Wir gehen nun zur Diskussion dieser Formel und wenden sie auf folgende Fälle an.

Fall I. *Vollkommene Symmetrie und Abgleichung des Apparates.*

In diesem Fall muß für  $i_1 = 0$   $\vartheta_1 = 0$ , und für  $i_2 = 0$   $\vartheta_2 = 0$  sein.

Für  $i_1 = 0$  ergibt (20):

$$\vartheta_1 = N \frac{L_2 J_2}{a^2 + N \cdot M_2 J_2} = 0,$$

also:

$$L_2 = 0.$$

Für  $i_2 = 0$ :

$$\vartheta_2 = N \frac{L_1 J_1}{a^2 + N \cdot M_1 J_1} = 0,$$

also:

$$L_1 = 0.$$

Anßerdem muß aus Gründen der vorausgesetzten Symmetrie  $\vartheta$  in  $-\vartheta$  übergehen, falls man das Zeichen von  $i_1$  oder von  $i_2$  wechselt, d. h. es muß:

$$\frac{L_{1,2} J_{1,2}}{a^2 + N (M_1 J_1 + M_2 J_2 + M_{1,2} J_{1,2})} = - \frac{L_{1,2} J_{1,2}}{a^2 + N (M_1 J_1 + M_2 J_2 - M_{1,2} J_{1,2})}$$

sein, oder:

$$M_{1,2} = 0.$$

Man hat also in diesem Fall:

$$(20_1) \quad \vartheta = N \frac{L_{1,2} J_{1,2}}{a^2 + N(M_1 J_1 + M_2 J_2)}.$$

Berücksichtigt man nun, daß für unsere Zwecke: Benutzung der  $J_{1,2}$ -Kurve zur Bestimmung von logarithmischen Dekrementen, es sich um den Fall einer extrem losen Koppelung handelt, daß also  $J_2$  sehr klein und  $J_1$  merklich konstant ist, so nimmt die Formel (20) die Gestalt an:

$$(20_2) \quad \vartheta = N \cdot \frac{L_{1,2} J_{1,2}}{a^2 + N \cdot M_1 J_1},$$

in welcher  $a^2 + N \cdot M_1 J_1$  als konstant in bezug auf  $i_1$  und  $i_2$  anzusehen ist. Aus Formel (20<sub>2</sub>) folgt nun, daß im Falle vollkommener Symmetrie und Abgleichung *tatsächlich* die stationären Ablenkungswinkel des beweglichen Ringes proportional zu  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$  sind.

Dieser Fall der vollkommenen Symmetrie und vollständiger Abgleichung wird sich aber in aller Strenge praktisch nicht realisieren lassen. Um nun die *Korrekturen* zu finden, die in dem praktisch wichtigen Falle der nur unvollkommenen Symmetrie und angenäherten Abgleichung an die Ablenkungswinkel des Instrumentes anzubringen sind, wenden wir uns zu dem

Fall II. *Unvollkommene Symmetrie und angenäherte Abgleichung.*

In diesem Falle habe man:

$$(21) \quad \text{für } i_2 = 0 \quad \vartheta = N \frac{L_1 J_1}{a^2 + N \cdot M_1 J_1} = \vartheta_1,$$

$$(22) \quad \text{für } i_1 = 0 \quad \vartheta = N \frac{L_2 J_2}{a^2 + N \cdot M_2 J_2} = \vartheta_2.$$

Nun lautet die Differentialgleichung der Bewegung der Nadel:

$$T \frac{d^2 \vartheta}{dt^2} + 2r \frac{d\vartheta}{dt} + [a^2 + N(M_1 \dot{J}_1 + M_2 J_2 + M_{1,2} J_{1,2})] \vartheta = N \cdot (L_1 J_1 + L_2 J_2 + L_{1,2} J_{1,2}).$$

Bestimmt man nun die Schwingungsdauer:

$$\tau_0 = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{a^2}{T} - \frac{r^2}{T^2}}} \quad \text{für } i_1 = 0 \quad i_2 = 0,$$

$$\tau_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{a^2}{T} - \frac{r^2}{T^2} + N \frac{M_1 J_1}{T}}} \quad \text{für } i_1 = i_1 \quad i_2 = 0,$$

$$\tau_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{a^2}{T} - \frac{r^2}{T^2} + N \frac{M_2 J_2}{T}}} \quad \text{für } i_1 = 0 \quad i_2 = i_2,$$

$$\tau = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{a^2}{T} - \frac{r^2}{T^2} + N \frac{M_1 J_1 + M_2 J_2 + M_{1,2} J_{1,2}}{T}}} \quad \text{für } i_1 = i_1 \quad i_2 = i_2,$$

so hat man daraus:

$$N \cdot \frac{M_1 J_1}{T} = 4\pi^2 \left( \frac{1}{\tau_1^2} - \frac{1}{\tau_0^2} \right),$$

$$N \cdot \frac{M_2 J_2}{T} = 4\pi^2 \left( \frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_0^2} \right),$$

$$N \cdot \frac{M_{1,2} J_{1,2}}{T} = 4\pi^2 \left( \frac{1}{\tau^2} + \frac{1}{\tau_0^2} - \frac{1}{\tau_1^2} - \frac{1}{\tau_2^2} \right).$$

Diese Formeln gestatten also einen exakten Vergleich der relativen Größe von  $M_1 J_1$ ,  $M_2 J_2$  und  $M_{1,2} J_{1,2}$ . Bei Innehaltung der Bedingung der extrem losen Koppelung und angenäherten Symmetrie der Lage vom Ring zu  $J_1$  wird man  $M_1 J_2$  und  $M_{1,2} J_{1,2}$  gegenüber  $M_1 J_1$  vernachlässigen dürfen. Macht man diese Vernachlässigung, so hat man

$$N \cdot \frac{L_{1,2} J_{1,2}}{a^2 + N \cdot M_1 J_1} = \vartheta - \vartheta_1 - \vartheta_2 \frac{a^2}{a^2 + N \cdot M_1 J_1}$$

oder:

$$(23) \quad N \cdot \frac{L_{1,2} J_{1,2}}{a^2 + N \cdot M_1 J_1} = \vartheta - \vartheta_1 - \vartheta_2 \frac{4\pi^2 + \lambda_0^2 \tau_1^2}{4\pi^2 + \lambda_1^2 \tau_0^2},$$

wo  $\lambda$  bzw.  $\lambda_1$  die logarithmischen Dekremente der Schwingungen der Nadel im Falle  $i_1 = 0$ ,  $i_2 = 0$  bzw.  $i_1 = i_1$ ,  $i_2 = 0$  bedeuten.

Wir kommen also zum Schlusse, daß man auch im Falle nicht vollkommener Abgleichung und nur angenäherter Symmetrie aus den Ausschlägen des Dynamometers die  $J_{1,2}$ -Kurve

erhalten kann, wenn man zu den wirklich beobachteten Ablenkungswinkeln die experimentell bestimmbaren Korrekturen

$$-\vartheta_1 \quad \text{und} \quad -\vartheta_2 \frac{4\pi^2 + \lambda_0^2}{4\pi^2 + \lambda_1^2}$$

anbringt. Bei sehr loser Koppelung wird übrigens wegen der Kleinheit von  $J_2$  die zweite Korrektur keine Rolle spielen.

Wir möchten noch folgendes bemerken: Aus

$$(20_2) \quad \vartheta = N \frac{L_{1,2} J_{1,2}}{a^2 + N \cdot M_1 J_1}$$

folgt, daß wenn  $a^2$  klein gegenüber  $N \cdot M_1 J_1$  ist,

$$(24) \quad \vartheta = \frac{L_{1,2}}{M_1} \cdot \frac{J_{1,2}}{J_1},$$

d. h. *unabhängig* von  $N$  ist.<sup>1)</sup> Mit anderen Worten: macht man die Direktionskraft der Aufhängung der Nadel sehr klein im Vergleich mit der Direktionskraft der Spule  $S_1$ , so hängt  $\vartheta$  nur von

$$\frac{\int_0^\infty i_1 i_2 dt}{\int_0^\infty i_1^2 dt}$$

ab, in sehr weiten Grenzen aber *nicht* mehr von der Zahl der Entladungen  $N$ , insbesondere nicht mehr von dem Gang des Unterbrechers ab. Hierin liegt ein praktischer Vorzug des neuen Apparates gegenüber bekannten, auf thermischer Wirkung beruhenden Meßinstrumenten, wie Thermoelement, Bolometer und Dynamometer in gewöhnlicher Ausführung.

---

1) Einer freundlichen *früheren* Mitteilung des Hrn. Tykociner entnehmen wir, daß er einen direkt anzeigenden Wellenmesser experimentell ausgearbeitet hat, welcher auf einem Verteilungsprinzip der Hochfrequenzströme beruht und bei dem ebenfalls die Unabhängigkeit von der Amplitude erreicht wurde, was für seinen Wellenmesser übrigens prinzipiell unerläßlich ist. In der Literatur ist unseres Wissens eine Anordnung, die eine solche Unabhängigkeit für Hochfrequenzmessungen erreicht, nicht erwähnt.

## II. Versuche.

Um die Brauchbarkeit sowohl der dargelegten Methode wie auch des beschriebenen Dynamometers zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt. Es wurden an einem und denselben Kondensatorkreis mit einem und denselben Resonanzkreis gleichzeitig  $\int_0^{\infty} i_1 i_2 dt$ - und  $\int_0^{\infty} i_2^2 dt$ -Kurven aufgenommen. Die  $\int_0^{\infty} i_1 i_2 dt$ -Kurve wurde mit dem Dynamometer, die  $\int_0^{\infty} i_2^2 dt$ -Kurve mit einem Brandesschen Thermoelement<sup>1)</sup>, das mit Gleichstrom geeicht war, aufgenommen und aus den Kurven nach den Vorschriften der Theorie die Schwingungszahlen und die Summe  $\epsilon_1 + \epsilon_2$  der logarithmischen Dekremente berechnet.

Um dem theoretischen Falle näher zu kommen, wurden zunächst Versuche mit den „Abreißfunken“ nach Wien<sup>2)</sup> („Stoßerregung“) gemacht. In diesem Falle fällt der störende Einfluß der Funkenstrecke weg und die Bjerknessche Resonanzkurve entspricht nach Wien<sup>3)</sup> der Theorie. Es eignet sich also dieser Fall ganz besonders für die Prüfung der Brauchbarkeit unserer Methode. Nachdem nun auf diese Weise die Methode und das Instrument geprüft waren, wurden auch Versuche mit der gewöhnlichen Art der Erregung von schnellen Schwingungen durch eine Funkenstrecke gemacht und somit der Einfluß der Funkenstrecke auf die  $\int_0^{\infty} i_1 i_2 dt$ -Kurve beobachtet.

Bei der Prüfung der Methode mittels der „Abreißfunken“ war die Versuchsanordnung die in der Fig. 4 angegebene. Hier bedeuten  $F$  die „Abreiß“funkenstrecke, die durch einen Transformator (Resonanzinduktor), welcher mit Wechselstrom der Zentrale gespeist wurde, erregt war;  $I$  ist der „primäre“ Kreis, der sehr lose (durch 1) mit  $II$  — dem Resonanzkreis — gekoppelt ist.  $D$  ist das Dynamometer;  $Th$  das Thermoelement. Der Strom  $i_2$  des Resonanzkreises ist direkt durch  $S_2$  des Dynamometers geleitet; ebenso fließt  $i_1$  des primären Kreises

1) Stromempfindlichkeit des Galvanometers  $4 \cdot 10^{-8}$  Amp.; innerer Widerstand 5,552; Skalenabstand 50 cm.

2) M. Wien, Physik. Zeitschr. 7. p. 872. 1906.

3) M. Wien, Ann. d. Phys. 25. p. 625. 1908.

direkt durch  $S_1$ .  $u_1$  und  $u_2$  sind Umschalter, welche gestatten, durch  $S_1$  allein oder durch  $S_2$  allein Strom zu schicken und auf diese Weise die Einstellung und Prüfung des Dynamometers nach dem oben angegebenen (p. 506) Verfahren ermöglichen.

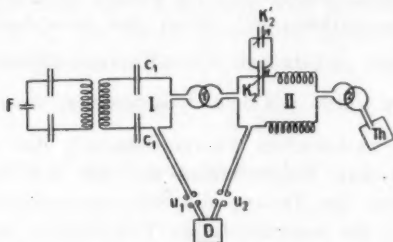


Fig. 4. Schema der Versuchsanordnung.

Das Thermoelement  $Th$  ist nicht direkt in II eingeschaltet, sondern befindet sich, wie üblich, in einem mit II gekoppelten induktiven Kreis.  $K_2$  und  $K_2'$  sind Drehplattenluftkondensatoren, System Telefunken ( $K_2$  16 Platten,  $K_2'$  2 Platten); sie sind geeicht und parallel geschaltet. Die durch die Methode erforderte Veränderung von der Kapazität wird durch Drehung an  $K_2'$  bewirkt. Die Figg. 5 und 6 und Tabelle I und II, welche die zugehörigen Werte von  $K_2$ , Ausschläge des Dynamometers (Dyn) und des Thermoelements ( $Th$ ) für die einzelnen Kurvenpunkte enthalten, geben die Resultate zweier Versuche mit Stoßerregung wieder. Aus der Bjerknesschen Resonanzkurve II wurde die Summe  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$  der logarithmischen Dekremente des primären Kreises I und des sekundären Kreises II nach der bekannten Formel

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \pi x \sqrt{\frac{J_2}{J_{2\max.} - J_2}}$$

berechnet, wo  $J_2$  die zu  $\int_0^\infty \ddot{i}_2^2 dt$  proportionale Ordinate der Kurve, welche zu der Abszisse  $c_2$  gehört, und  $x = c_{20} - c_2/c_1$  ( $c_{20}$  ist der Wert der Kapazität, für welchen  $J_2$  Maximum ist) bedeutet. Diese Bestimmung ist für die Kurve II der Fig. 5 für drei Werte von  $x$ , für die Kurve der Fig. 6 für sechs Werte gemacht, und die sich für  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$  ergebenden Werte jedesmal,

atten,  
d auf  
eters  
chen.

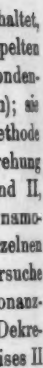
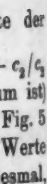


Fig. 5  
Werte  
esmal.



**Fig. 6. Stoßerregung.**

Tabelle I (zu Fig. 6).

$K_s'$ (cm)	Dyn.	$Th$
86	+55,7	
90,5	59,7	29,6
92,5	60,0	30,8
97,0	61,8	36,0
99,0	62,8	38,0
103,0	63,9	44,0
107	62,6	49,7
111	59,5	57,9
113	55,2	63,5
117	46,7	66,6
119	37,5	72,0
123	23,9	74,5
125	12,3	75,6
127	+ 2,7	75,8
129	- 7,8	74,2
131	-18,1	70,5
135,5	35,2	64,0
137,8	41,6	61,0
142	51,7	50,7
144	54,8	48,8
146	57,2	46,2
148	59,0	42,1
150	59,7	38,6
152	60,7	36,0
154	60,3	33,0
156	60,2	30,7
160	58,5	
162	58,4	
166	55,6	
168	55,2	
172	52,3	
174	-51,8	

 $K_s = 745$  cm. $\lambda_0 = \text{ca. } 560$  m.

Tabelle II (zu Fig. 5).

$K_s'$ (cm)	Dyn.	$Th$
127	+42,7	
131,5	44,8	
135,7	47,3	20,7
140	49,3	24,7
142	49,8	25,8
144	50,5	28,8
146	50,3	30,7
150	47,7	37,5
154	42,8	43,2
158	32,7	48,7
160	24,5	50,1
162	17,0	50,5
164	9,0	50,7
166	+ 0,8	49,7
170	-15,3	46,7
174	28,0	40,6
176	32,8	36,8
180	39,7	31,5
184	43,2	26,6
188	44,5	22,0
192	44,2	
196	43,0	
200	41,8	
205	-39,5	

 $K_s = 1025$  cm. $\lambda_0 = \text{ca. } 600$  m.



Die Einzelwerte weichen nur sehr wenig voneinander ab: die Resonanzkurve bei der Stoßerregung entspricht also, wie es M. Wien gefunden hat, viel besser als es bei Funken-erregung der Fall ist, der theoretischen Kurve. Der Mittelwert für die Resonanzkurve (Kurve II) der Fig. 5 ergibt sich zu  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0,058$ , der Fig. 6 zu  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0,0907$ .

Aus der  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ -Kurve (Kurven I der Figg. 5 und 6) wurden entsprechend die Summen  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$  der logarithmischen Dekremente bestimmt und zwar aus der Lage der beiden Extremwerte gegenüber dem Nullpunkt nach der Formel (10) <sup>1)</sup>

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \pm \pi x, \quad \text{wo} \quad x = \frac{c_{20} - c_2}{c_2}$$

ist und  $c_{20}$  der Wert der Kapazität, für welchen  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$  Null ist. Diese Werte von  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$  sind an den entsprechenden Scheiteln der  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ -Kurve eingetragen. Außerdem aber wurden für jede Kurve je zwei Werte der Summe  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$  nach der Formel (20)

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \pi \sqrt{\frac{c_{20} - c_2'}{c_2'} \cdot \frac{c_{20} - c_2''}{c_2''}}$$

ermittelt, wo also  $c_2'$  und  $c_2''$  diejenigen Werte der Kapazität sind, welche den Schnittpunkten irgend einer zu der Abszissenachse parallelen Geraden mit der  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ -Kurve entsprechen. Die so ermittelten Werte für  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$  sind an den entsprechenden Stellen der Kurven I eingetragen. Als Mittelwert aller dieser Werte ergibt sich für die  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ -Kurve der Fig. 5  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0,059$  und für die  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ -Kurve der Fig. 6  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0,090_6$ . Auch hier weichen die Einzelwerte voneinander sehr wenig ab. Der Vergleich dieser Werte für  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$  mit den aus den Bjerkneschen Resonanzkurven erhaltenen Werten ergibt eine vollkommen genügende Übereinstimmung. <sup>1)</sup>

1) In den Figg. 5 und 6 und auch in der Fig. 7 ist deutlich eine Verschiebung des Nullpunktes der  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ -Kurve gegenüber dem Resonanz-

Das Schema der Versuchsanordnung bei der *Funkenerregung* unterschied sich von dem für die „Abreißfunkenmethode“ nur dadurch, daß der erregende Kreis fortfiel und der Kreis I eine Funkenstrecke enthielt. Die Selbstinduktion des Kreises I blieb bis auf die Zuführungen dieselbe wie bei der Stoßerregung, dagegen bestand die Kapazität aus vier Leydener Flaschen (zwei Gruppen von je zwei parallel geschalteten Flaschen in symmetrischer Schaltung), so daß die resultierende Kapazität (ca. 10000 cm) mit der sekundären Spule des Resonanzinduktors nahezu in Resonanz mit dem Wechselstrom der Zentrale war. Der Kreis II blieb unverändert.

Die Resultate eines Versuches sind in der Fig. 7 (Tabelle III) wiedergegeben. Man sieht, daß zwar auch hier die beiden Methoden ungefähr gleiche „mittlere“ Dämpfungen ( $\epsilon_1 + \epsilon_2$  aus I = 0,142 und aus II  $\epsilon_1 + \epsilon_2 = 0,143$ ) ergeben, daß aber die Übereinstimmung der Einzelwerte sowohl der Kurve I ( $\epsilon_1 + \epsilon_2$  zwischen 0,137 und 0,153) wie auch der Kurve II ( $\epsilon_1 + \epsilon_2$  zwischen 0,138 und 0,145) unter sich eine schlechtere ist, als bei der Stoßerregung. Die Funkenstrecke scheint auch auf die  $\int_0^\infty i_1 i_2 dt$ -Kurve eine deformierende Wirkung auszuüben, ähnlich wie es bei der Bjerknesschen Resonanzkurve seit langem bekannt ist.

punkte der  $\int_0^\infty i_2^2 dt$ -Kurve zu konstatieren. Nach der in der Anmerkung 1 p. 503 erwähnten genaueren Theorie ist dies die Folge der Wirkung des Widerstandes des beweglichen Ringes des Dynamometers. Der Sinn der Verschiebung und auch die ungefähre Größe derselben entspricht der Theorie. Da die Größe dieser Verschiebung etwa 0,2 Proz. der Kapazitätswerte, also etwa 0,1 Proz. der Wellenlänge beträgt, so spielt dieser Umstand für die meisten Zwecke keine Rolle, da er ja auch auf die Bestimmung des logarithmischen Dekrementes, wie schon in der Anmerkung 1 p. 503 bemerkt ist, keinen Einfluß hat. — Aus den Figg. 5 und 6 und auch aus Fig. 7 ersieht man ferner, daß im Widerspruch mit der einfachen Formel 12 (p. 497)  $|\bar{J}_{1,2}| < |\bar{J}_{1,2}^+|$  ist. Dies steht auch im Einklang mit der genaueren Theorie, nach welcher

$$\frac{|\bar{J}_{1,2}^+| - |\bar{J}_{1,2}|}{|\bar{J}_{1,2}^+| + |\bar{J}_{1,2}|} = \frac{2\eta_3 - \eta_1}{2\pi}$$

ist. Auch durch direkte Versuche, indem allmählich  $\eta_1$  vergrößert wurde, hat sich diese Formel qualitativ bestätigt.

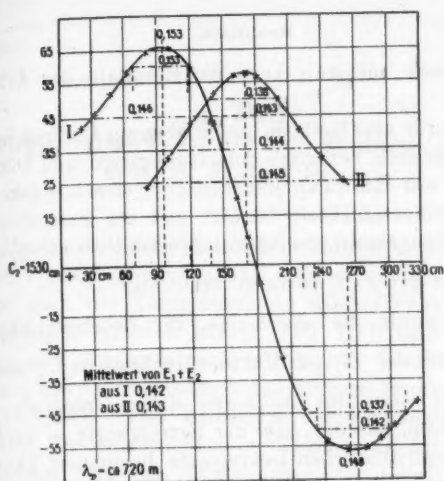


Fig. 7. Funkenerregung.

Tabelle III (zu Fig. 7).

$K_2'$ (cm)	Dyn.	$Th$
20	+ 42,0	
33	46,0	
47	52,0	
63	58,4	
80	64,4	23,8
101	65,4	32,2
121	59,6	43,1
142	43,2	51,5
162	20,0	56,6
172	+ 8,0	57,3
182	- 6,0	56,2
201	28,0	49,8
220	44,0	40,2
240	53,0	32,1
259	56,0	25,4
275	55,6	
289	53,0	
302	49,2	
312	43,0	
322	- 42,0	

Funkenlänge ca. 4,3 mm (zwischen Zinkkugeln von ca. 1 cm Durchmesser).

$$K_2 = 1530 \text{ cm.} \quad \lambda_0 = 720 \text{ m.}$$

## Resultate.

Wir fassen nochmals kurz die Resultate der Arbeit zusammen:

I. Es wurde eine Methode beschrieben zur Untersuchung von Kondensatorkreisen bezüglich Schwingungszahl und Dämpfung, welche einen mit dem zu untersuchenden System lose gekoppelten variablen Kondensatorkreis benutzt und die gesuchten Parameter (Schwingungszahl und logarithmisches Dekrement) aus den Eigenschaften der  $\int_0^{\infty} i_1 i_2 dt$ -Kurve ermittelt.

II. Es wurde die allgemeine, für beliebige Koppelung gültige Theorie der  $\int_0^{\infty} i_1 i_2 dt$ -Kurve entwickelt und gezeigt, wie man aus der *Lage* des *Nullwertes* dieses Integrals — die Schwingungszahl, aus der *Lage* der Extremwerte — die Summe  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$  der logarithmischen Dekremente bestimmen kann. Die Vorteile dieser Methode sehen wir in der sehr großen Schärfe der Frequenzbestimmung und in der Entbehrlichkeit der Messung der Ausschläge bei der Bestimmung der logarithmischen Dekremente.

III. Es wurde ein „Kurzschlußring“-Dynamometer beschrieben, welches  $\int_0^{\infty} i_1 i_2 dt$  zu messen gestattet und seine Theorie entwickelt. Dabei wurde ein Konstruktionsprinzip in Anwendung gebracht, welches eine sehr weitgehende *Unabhängigkeit* der Ausschläge von der *Amplitude* der zu messenden Größe und somit von dem unregelmäßigen Gang des Unterbrechers zu erzielen erlaubt (p. 508).

IV. Es wurde die Brauchbarkeit sowohl der Methode wie des Dynamometers durch vergleichende Versuche erwiesen.

Straßburg i. E., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 7. Juni 1910.)

### 3. Über die Vakuumthermosäule als Strahlungsmesser; von E. S. Johansen.

1. Da das Bolometer durch seine Anbringung im Vakuum<sup>1)</sup> so große Vorzüge gewonnen hat, liegt es nahe, zu versuchen, ob nicht auch die Thermosäule in dieser Weise wesentliche Verbesserungen erfahren könnte. Hr. Lebedew<sup>2)</sup> hat nachgewiesen, daß ein einzelnes geschwärztes Thermoelement im Vakuum 7 mal, ein blankes sogar 25 mal empfindlicher wird als in der Luft. Das Verhältnis der Empfindlichkeit eines bestimmten Thermoelementes im Vakuum zu der in der Luft muß indessen von den Dimensionen der Lötstelle und der Drähte abhängig sein und wird nur ein großes, wenn die letzteren dünn, ihr Widerstand also groß gemacht wird, dies wird aber wieder dahin wirken, daß der Thermostrom abnimmt, weshalb ein solches Thermoelement nicht um so vielmal empfindlicher als ein für die Luft konstruiertes mit geringerem Widerstande zu sein braucht. Da Hrn. Lebedews Arbeit diese Verhältnisse nicht diskutiert, habe ich die Bedingungen, um eine möglichst empfindliche Vakuumthermosäule zu erzielen, näher untersucht. Diese Theorie und die auf deren Grundlage konstruierten Typen empfindlicher Thermosäulen werden in der vorliegenden Abhandlung zur Behandlung kommen.

2. Wir betrachten ein einzelnes Thermoelement im Vakuum in Verbindung mit einem Galvanometer. Wir finden den Ausschlag des Galvanometers, wenn das Thermoelement der Strahlung  $I \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ sec}}$  ausgesetzt wird. Dieser Ausschlag, den wir die Strahlungsempfindlichkeit ( $n$ ) nennen, läßt sich als ein Produkt aus zwei Faktoren schreiben, deren einer, die Temperatur-

1) E. Warburg, G. Leithäuser u. Ed. Johansen, Ann. d. Phys. 24. p. 25. 1907.

2) P. Lebedew, Ann. d. Phys. 9. p. 209. 1902.

empfindlichkeit ( $m$ ), gleich dem vom Galvanometer gezeigten Ausschlag ist, wenn der Unterschied zwischen der Temperatur der Lötstelle und der der Umgebungen (der anderen Lötstellen)  $1^\circ$  beträgt, der andere aber die Temperatursteigerung ( $u$ ) ist, die die Lötstelle durch die obengenannte Bestrahlung  $1 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2, \text{sec}}$  erleidet.

Fig. 1 veranschaulicht die Aufstellung schematisch. In dem evakuierten Gefäß  $V$  befindet sich die bestrahlte Lötstelle, eine dünne Scheibe, deren vordere Seite ( $O \text{ cm}^2$ ) geschwärzt, deren hintere aber blank ist. Die Zuleitungsdrähte haben die Länge  $l \text{ cm}$ , die Radien  $r_1$  und  $r_2 \text{ cm}$ , die absoluten Wärmeleitvermögen  $k_1$  und  $k_2 \frac{\text{cal}}{\text{cm, sec, Celsiusgrad}}$ ; die elektrischen Leitvermögen sind  $\kappa_1$  und  $\kappa_2 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , die Widerstände  $W_1$  und  $W_2 \text{ Ohm}$ . Die Lötstellen  $L_1$  und  $L_2$  stehen mit so großen Metallmassen in Verbindung, daß ihre Temperatur als konstant zu betrachten ist. Der Widerstand des Galvanometers ist  $G \text{ Ohm}$ , der den Ausschlag  $1 \text{ mm}$  gebende Strom ist  $J_1$ ; wird ein bestimmter

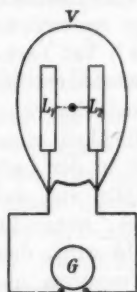


Fig. 1.

Wicklungsraum für das Galvanometer vorausgesetzt, so ist  $J_1 = 1/c \sqrt{G}$ , wo  $c$  von der Beschaffenheit des Galvanometers abhängt.

Wir bestimmen zuerst die Temperaturempfindlichkeit  $m$ . Ist die thermoelektrische Kraft  $E \frac{\text{Volt}}{\text{Celsiusgrad}}$ , so wird der Strom nach Erwärmung der Lötstelle um  $1^\circ$

$$J = \frac{E}{G + W_1 + W_2},$$

indem wir von dem Widerstande in der Lötstelle und in den Zuleitungsdrähten zum Galvanometer absehen

$$m = \frac{J}{J_1} = \frac{Ec\sqrt{G}}{G + W_1 + W_2} = \frac{Ec\sqrt{G}}{G + \frac{l}{\pi} \left( \frac{1}{r_1^2 \kappa_1} + \frac{1}{r_2^2 \kappa_2} \right)}.$$

Ferner bestimmen wir die Temperatursteigerung ( $u$ ), welche die Lötstelle erlitten hat, wenn der Zustand stationär ge-

worden ist. Die pro Sekunde durch Strahlung zugeführte Wärmemenge ( $O$  cal) ist dann gleich der Summe aus der abgeführten Wärmemenge, nämlich

$$\left( \frac{\pi r_1^2 k_1}{l} + \frac{\pi r_2^2 k_2}{l} \right) u$$

und der ausgestrahlten Wärmemenge, die wir gleich  $A O u$  setzen können, also

$$u = \frac{O}{A O + \frac{\pi}{l} (r_1^2 k_1 + r_2^2 k_2)}.$$

Die Strahlungsempfindlichkeit  $n$  wird mithin:

$$n = m u = \frac{E c \sqrt{G}}{G + \frac{l}{\pi} \left( \frac{1}{r_1^2 x_1} + \frac{1}{r_2^2 x_2} \right)} \times \frac{O}{O A + \frac{\pi}{l} (r_1^2 k_1 + r_2^2 k_2)} = f \left( G, \frac{l}{r_1^2}, \frac{l}{r_2^2} \right).$$

Wir suchen jetzt das Maximum von  $n$ , indem  $G$ ,  $l/r_1^2$  und  $l/r_2^2$  als variable Größen betrachtet werden

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{dG} = 0 \\ \text{gibt:} \\ G = \frac{l}{\pi} \left( \frac{1}{r_1^2 x_1} + \frac{1}{r_2^2 x_2} \right) = W_1 + W_2, \end{array} \right.$$

d. h. der Widerstand des Galvanometers muß gleich dem Widerstand des Thermoelementes sein.

Setzt man dieses in  $n$  hinein, so erhält man

$$(1) \quad n = \frac{E c}{2 \sqrt{\frac{l}{\pi} \left( \frac{1}{r_1^2 x_1} + \frac{1}{r_2^2 x_2} \right)}} \times \frac{O}{A O + \frac{\pi}{l} (r_1^2 k_1 + r_2^2 k_2)},$$

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{d \left( \frac{l}{r_1^2} \right)} = 0 \\ \text{gibt:} \\ \frac{A O}{\pi} + \frac{r_1^2 k_1}{l} + \frac{r_2^2 k_2}{l} = 2 \cdot \frac{k_1 x_1 r_1^4}{l} \left( \frac{1}{r_1^2 x_1} + \frac{1}{r_2^2 x_2} \right), \end{array} \right.$$

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dn}{d \left( \frac{l}{r_2^2} \right)} = 0 \\ \text{gibt:} \\ \frac{A O}{\pi} + \frac{r_1^2 k_1}{l} + \frac{r_2^2 k_2}{l} = 2 \cdot \frac{k_2 x_2 r_2^4}{l} \left( \frac{1}{r_1^2 x_1} + \frac{1}{r_2^2 x_2} \right). \end{array} \right.$$

Durch Division von (2) in (3) bekommt man

$$(II) \quad r_1^4 k_1 x_1 = r_2^4 k_2 x_2,$$

das sich umschreiben läßt in

$$\frac{\pi r_1^2 k_1}{l} \times \frac{\pi r_1^2 x_1}{l} = \frac{\pi r_2^2 k_2}{l} \times \frac{\pi r_2^2 x_2}{l},$$

d. h. man hat die Radien der beiden Drähte so zu wählen, daß das Verhältnis zwischen der Wärmeableitung und dem elektrischen Widerstande in beiden gleich groß wird.

Setzt man (II) in (2) oder (3) ein, so erhält man ferner

$$(III) \quad AO = \frac{\pi}{l} (r_1^2 k_1 + r_2^2 k_2),$$

d. h. der Wärmeverlust durch die Leitung muß gleich dem Wärmeverlust durch die Strahlung sein.

Eliminiert man in (1)  $r_1^2/l$  und  $r_2^2/l$  mittels (II) und (III), so erhält man

$$n = c \times \frac{\sqrt{O}}{4\sqrt{A}} \times \frac{E}{\sqrt{\frac{k_1}{x_1}} + \sqrt{\frac{k_2}{x_2}}}.$$

Dies ist also der Ausdruck für die Strahlungsempfindlichkeit des rationell konstruierten Vakuumthermoelementes. Wir sehen, daß dieser sich als ein Produkt aus drei Faktoren schreiben läßt, deren  $c$  allein vom Galvanometer,  $\sqrt{O}/4\sqrt{A}$  allein von der Größe und Beschaffenheit der Lötstelle und

$$\frac{E}{\sqrt{\frac{k_1}{x_1}} + \sqrt{\frac{k_2}{x_2}}}$$

von dem Drahtmaterial abhängig ist. Mit den beiden ersten Faktoren werden wir uns später zu beschäftigen haben, was den letzten betrifft, müssen wir beachten, daß das Verhältnis  $k/x$  in betreff der meisten Metalle annähernd konstant ist. Bei der Wahl eines geeigneten Materials wird also die thermoelektrische Kraft  $E$  das Maßgebende. Ich benutzte die gewöhnliche Kombination Eisen-Konstantan, wo

$$E = 53 \times 10^{-6} \frac{\text{Volt}}{\text{Celsiusgrad}}$$



ist, später auch die Kombination Eisen-Wismut, wo

$$E = 92,2 \times 10^{-6} \frac{\text{Volt}}{\text{Celsiusgrad}}$$

ist. Wir berechnen die Strahlungsempfindlichkeit  $n$  für diese Fälle, indem wir folgende Werte benutzen:

Wismut	$\alpha = 0,83 \times 10^4 \text{ Ohm} \div 1 \text{ cm} \div 1$	$k = 0,019$	$\frac{\text{cal}}{\text{cm, sec, Celsiusgrad}}$
Eisen	$\alpha = 10 \times 10^4$	$k = 0,15$	"
Konstantan	$\alpha = 2,04 \times 10^4$	$k = 0,054$	"

Ferner denken wir uns die vordere Fläche der Lötstelle absolut schwarz, während das Ausstrahlungsvermögen der blanken hinteren Fläche zu  $\frac{1}{10}$  davon geschätzt wird. Hierdurch wird die Strahlungskonstante  $A = 1,5 \times 10^{-4}$ . Setzt man diese Werte in  $n$  ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \text{für Eisen-Konstantan} \quad n &= 0,37 \times c \sqrt{O} \\ \text{„ Eisen-Wismut} \quad n &= 0,69 \times c \sqrt{O}. \end{aligned}$$

Bildet man eine Säule aus  $N$  solchen Thermoelementen in Serie geschaltet, indem man zugleich auch den Widerstand des Galvanometers um  $N$  Mal vergrößert, so wird die Strahlungsempfindlichkeit um  $\sqrt{N}$  größer, weil der Strom unverändert bleibt, das Galvanometer aber um  $\sqrt{N}$  mal empfindlicher geworden ist. Der oben angegebene Ausdruck:  $n = \text{Konstante} \times \text{Quadratwurzel des Areals der Lötstellen}$  ist also für eine willkürliche Anzahl Lötstellen gültig.

3. Wir wollen nun untersuchen, inwiefern die aufgestellten Maximumbedingungen (II) und (III) sich verwirklichen lassen. Aus (II) und (III) berechnen wir die Dimensionen der Drähte:

$$\begin{aligned} r_1 &= \sqrt{\frac{\frac{O}{\pi} \cdot A l}{k_1 + k_2 \sqrt{\frac{k_1 x_1}{k_2 x_2}}}}, \\ r_2 &= \sqrt{\frac{\frac{O}{\pi} \cdot A l}{k_2 + k_1 \sqrt{\frac{k_2 x_2}{k_1 x_1}}}}. \end{aligned}$$

Ein Thermoelement mit einer Lötstelle von  $1 \text{ mm}^2$ , also  $0 = 10^{-2} \text{ cm}^2$ , und z. B.  $1 \text{ cm}$  langen Drähten ( $l = 1$ ) aus

Eisen-Konstantan erfordert vom Eisendrahte einen Diameter von 0,023 mm, vom Konstantandrahte einen solchen von 0,045 mm; sind die Drähte aus Eisen-Wismut, so muß der Diameter des Eisendrahtes 0,024 mm, der des Wismutdrahtes 0,075 mm betragen. Hartmann & Braun liefern Drähte von einem Diameter bis 0,015 mm aus Eisen und Konstantan, bis 0,06 mm aus Wismut; hier verwehrt uns also nichts ein Thermoelement von den oben angegebenen Dimensionen anzufertigen. Macht man aber den Diameter der Lötstelle um z. B. 4 mal kleiner (0,28 mm), so müßten die Drähte entweder einen um 4 mal kleineren Diameter haben, was somit nicht erreichbar ist, oder auch muß man sie länger machen, was aber konstruktiv unpraktisch ist und außerdem bewirken wird, daß der stationäre Zustand langsamer eintritt. Es kann daher von Interesse sein, zu erfahren, um wieviel eine Abweichung von den günstigsten Drahtdimensionen die Strahlungsempfindlichkeit herabsetzt. Dies ist leicht aus (1) p. 519 zu berechnen. Macht man die Diameter der beiden Drähte um 2 (oder  $\frac{1}{2}$ ) mal größer, so wird die Empfindlichkeit 0,8 der maximalen, bei 3 facher Vergrößerung (oder  $\frac{1}{3}$ ) wird sie 0,6, bei 4 facher (oder  $\frac{1}{4}$ ) 0,47 der maximalen. Eine Vakuumthermosäule mit einer strahlungsempfindlichen Fläche von z. B. 0,28 mm  $\times$  10 mm läßt sich also nicht rationell aus Lötstellen von 0,28 mm Diameter in Serie darstellen, wie wir aber später sehen werden, läßt sich eine solche auf andere und weit einfachere Weise anfertigen.

4. Ich werde nun die erste Konstruktionsform darstellen, die ich der Vakuumthermosäule gegeben habe. Ich verwandte Konstantandraht von 0,03 mm Diameter und Eisendraht von 0,015 mm Diameter, beide 0,7 cm lang und mittels einer scheibenförmigen Lötstelle aus Zinn von 1 mm Diameter und 0,02 mm Dicke miteinander verbunden. Es ist von größter Wichtigkeit, daß die Lötstelle diese geringe Dicke hat, da es sonst zu lange dauert, ehe man den stationären Zustand erreicht. Bei den genannten Dimensionen geschieht dies in der Zeit von 20 Sek. Man befestigt die beiden Drähte mittels Piceins an ein geeignetes Stativ (vgl. Fig. 2), so daß sie sich kreuzen. Darauf schneidet man aus (ca.  $\frac{1}{100}$  mm) dünner Zinnfolie einen schmalen Streifen von angemessener Größe

(in casu ca.  $1,6 \text{ mm}^2$ ) aus, den man um die Überquerung wickelt. Man setzt einen Tropfen Lötwasser hinzu und das Löten erfolgt, indem man die Strahlen der positiven Kohle einer Bogenlampe auf die Zinnfolie konzentriert.<sup>1)</sup> Die beiden überflüssigen Drähte werden weggeschnitten, und man hämmert die Lötstelle aus. Die Berührung geschieht mittels Kampfers, indem man das Thermoelement auf eine dicke Metallplatte legt, so daß die ausgehämmerte Lötstelle ganz dicht an dieser liegt. Ohne diese Vorsichtsmaßregel würde die dünne Lötstelle augenblicklich schmelzen.

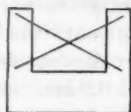


Fig. 2.

Das Prinzip der Montierung besteht darin, daß die nicht bestrahlten Lötstellen mit großen und gut leitenden Metallmassen, welche die bestrahlten Lötstellen umschließen, in Verbindung gebracht werden, so daß den letzteren gegenüber nur eine so große Öffnung übrig bleibt, als der Bestrahlung wegen notwendig ist. Dieses Verfahren zur Bildung einer Thermosäule gibt, wie leicht ersichtlich, eine gute konstante Nullage im Vakuum, und außerdem größere Empfindlichkeit, als wenn man Kompensationslötstellen hätte.<sup>2)</sup>

Die Fig. 3 gibt das schematische Bild der Thermosäule in wagerechtem und senkrechtem Durchschnitt.  $L$  sind die bestrahlten Lötstellen. Die Messinglamellen  $M$  bilden den anderen Satz Lötstellen. Die Verbindung der Messinglamellen mit den Eisen- ( $E$ ) und den Kon-

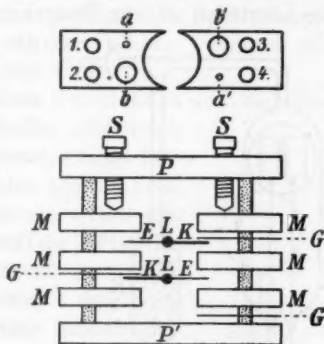


Fig. 3.

stantandrähten ( $K$ ) erfolgt übrigens nicht durch Löten, sondern durch den Druck der Schrauben  $S$ , die in der oberen Platte ( $P$ )

<sup>1)</sup> Diese elegante Methode des Lötens verdanke ich Hrn. Prof. K. Prytz.

<sup>2)</sup> Die Thermosäule des Hrn. W. J. H. Moll (Arch. Néerland. des Sc. Exactes et Nat. (II) 13. p. 100) ist nach demselben Prinzip gebaut.

sitzen. Letztere ist durch vier Ebonitsäulen (durch die Löcher 1, 2, 3, 4 hindurch) fest mit der unteren Platte  $P'$  verbunden. Um guten Kontakt zu sichern, sind zwischen die Drähte und  $M$  ein paar Schichten dünnen Stanniols gelegt. Durch das Anlöten der Enden der dünnen Drähte an kurze Kupferdrähte von ca. 0,2 mm im Durchmesser wird die Anbringung bedeutend erleichtert. Die sehr feinen Glimmerblätter  $G$  isolieren die einzelnen Lötstellen der senkrechten Säulen voneinander. Während des Aufbaus hält man den fertigen Teil der Säule mit Hilfe von Schrauben durch die kleinen Löcher  $a$  und  $a'$  an die untere Platte  $P'$  fest. Das nächste Paar Lamellen legt man so obenauf, daß die großen Löcher ( $b b'$ ) über den kleinen Löchern ( $a a'$ ) mit den Schrauben und die kleinen über den großen Löchern fallen. Diese Lamellen schraubt man mittels Schrauben durch ihre kleinen Löcher fest, wonach man die Schrauben der darunter liegenden Lamellen herausnimmt. Auf diese Weise wird es möglich, jedes neue Element zu befestigen, ohne die anderen zu lockern, was durchaus notwendig ist, wenn der Aufbau einer längeren Säule gelingen soll. Um die Lötstellen  $M$  vor Bestrahlung zu schützen, umgibt man

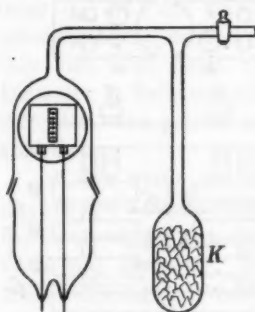


Fig. 4.

das Ganze mit einem Metallkasten, der nur vor und hinter den Lötstellen einen Spalt hat. Die beiden Enden der Thermosäule stehen mit zwei isolierten Klemmen aus Kupfer auf dem Kasten in Verbindung.

Beim Gebrauche wird die Thermosäule in einen Glasapparat (vgl. Fig. 4) hineingesetzt, der mit einem Fenster aus Steinsalz oder Quarz vor den Lötstellen versehen ist. Zur Herstellung des Vakuums wird die Dewarsche Methode be-

nutzt. Der Apparat wird zuerst mit der Wasserstrahlpumpe bis ca. 2 cm Hg evakuiert, dann wird das mit Kokosnußkohle gefüllte Gefäß ( $K$ ) in flüssiger Luft abgekühlt. Hat man vorher die Kohle gut erhitzt und mittels einer Quecksilberpumpe stark evakuiert, so kann man sehr wohl Kohlen-säureschnee in Alkohol statt flüssiger Luft verwenden.

5. Während es leicht ist, die einzelnen Elemente anzufertigen, so erfordert deren Anbringung in einer längeren Säule große Geduld. Es ist daher eine große Erleichterung der Arbeit, wenn man sich mit kurzen Säulen aus ein, zwei oder drei Elementen begnügen kann. Beachtenswert ist es nun, daß der Ausdruck für die Strahlungsempfindlichkeit der Quadratwurzel der bestrahlten Oberfläche proportional ist. Denken wir uns die Thermosäule in einem Spektrum angewandt, so werden wir also, wenn wir die Säule um  $p$  mal kürzer machen, und zugleich das plane Fenster durch eine Zylinderlinse ersetzen, welche die Spektrallinie ebenfalls um  $p$  mal verkürzt, einen Ausschlag erhalten, der um  $\sqrt{p}$  mal größer ist. Die kurze Säule im Verein mit der Zylinderlinse erleichtert also nicht nur die Konstruktion, sondern steigert auch die Empfindlichkeit. Um wie viele Male man eine Spektrallinie mittels einer Zylinderlinse verkürzen kann, wird von der Apertur des Fernrohres des Spektralapparates abhängen, da der Strahlenkegel des verkürzten Bildes höchstens einen Öffnungswinkel  $\pi$  (in der Paxis sogar nur einen bedeutend kleineren) haben kann. Bei den gewöhnlichen Spektralapparaten wird man wohl  $p = 4$  machen können, wodurch die Empfindlichkeit mithin verdoppelt wird.

Wir sind indessen imstande, die Konstruktion noch einfacher zu machen, indem wir statt zweier oder dreier Lötstellen in einer Reihe eine einzelne lange Lötstelle anfertigen, die ein ebenso großes Areal bedeckt wie die anderen zusammen. Dies gibt dann dieselbe Wirkung, als wenn die Lötstellen parallel, statt in Serie geschaltet sind. Die lange Lötstelle läßt sich, wie Fig. 5 zeigt, dadurch herstellen, daß man eine größere be-



Fig. 5.

6. Bei dergleichen langen Lötstellen meldet sich von selbst die Frage, ob nicht die Ausschläge, die wir erhalten, wenn eine gewisse Strahlungsmenge auf verschiedenen Stellen der strahlungsempfindlichen Fläche konzentriert wird, dem Orte gemäß, wo sie trifft, voneinander so verschieden werden, daß hierdurch leicht größere Fehler einlaufen könnten, wenn man das Thermoelement als Energiemesser anwenden wollte.

Ich habe deshalb diese Frage einer näheren Untersuchung unterworfen.

Wir denken uns ein Element von der in der Fig. 6 gezeigten Form. Die Länge der strahlungsempfindlichen Fläche ist  $l$  cm, die Breite  $b$  cm, die Dicke  $d$  cm, das Wärmeleitvermögen  $k$ . Die vordere Fläche denken wir uns geschwärzt, die hintere blank.  $1 \text{ cm}^2$  der Lötstelle strahlt bei der Temperaturerhöhung  $u$  pro sec aus der vorderen  $A_1 u$  cal, aus der hinteren Fläche  $A_2 u$  cal, im ganzen  $(A_1 + A_2)u = Au$ . Hat die Lötstelle bei  $x=0$  die Temperatur  $u$ , so geht wegen der Leitung durch die Drähte pro sec  $Lu$  cal verloren.

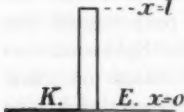


Fig. 6.

Wir bestrahlen das Element nun erst bei  $x=0$  und darauf bei  $x=l$ . Die beiden erhaltenen Ausschläge geben uns die Extreme der Strahlungsempfindlichkeit an.

Die Differentialgleichung, die die Verteilung der Temperatur an der Lötstelle bestimmt, ist

$$\frac{d^2 u}{dx^2} = \frac{A}{kd} u;$$

man integriert diese durch

$$u = c_1 e^{ax} + c_2 e^{-ax},$$

wo

$$a = \sqrt{\frac{A}{kd}}$$

ist. Im ersteren Falle erfolgt die Bestrahlung  $S$  cal/sec bei  $x=0$ , und wir haben zur Bestimmung von  $c_1$  und  $c_2$  die Grenzbedingungen

$$\left(\frac{du}{dx}\right)_{x=l} = 0 \quad \text{und} \quad uL - \left(\frac{du}{dx}\right)_{x=0} kbd = S.$$

Der Ausschlag wird der Temperatur bei  $x=0$  proportional, die man findet als

$$= \frac{S}{L + kbd a \operatorname{tg} \operatorname{hyperbol.} (al)}.$$

Im letzteren Falle findet die Bestrahlung  $S$  cal/sec bei  $x=l$  statt, und wir haben dann die Grenzbedingungen

$$k b d \left( \frac{du}{dx} \right)_{x=l} = S$$

und

$$u L = \left( \frac{du}{dx} \right)_{x=0} k b d,$$

woraus sich die gesuchte Temperatur bei  $x=0$  ergibt

$$= \frac{S}{L + k b d a \operatorname{tg} \operatorname{hyperbol.} (a l)} \times \frac{1}{\cos \operatorname{hyperbol.} (a l)}.$$

Das Verhältnis der Strahlungsempfindlichkeiten bei  $x=0$  und  $x=l$  ist also

$$\cos \operatorname{hyperbol.} (a l) = \frac{e^{\sqrt{\frac{A}{k d}} \cdot l} + e^{-\sqrt{\frac{A}{k d}} \cdot l}}{2}.$$

Wir setzen wie früher  $A$  gleich  $1,5 \times 10^{-4}$ . Für Zinn, das eine Dicke von 0,02 mm hat, wird

$$a = \sqrt{\frac{1,5 \times 10^{-4}}{0,15 \times 0,002}} = 0,7.$$

Für eine 3 mm lange Lötstelle wird das Verhältnis

$$\cos \operatorname{hyperbol.} 0,21 = 1,022,$$

d. h. der größte Unterschied der Empfindlichkeiten beträgt ca. 2 Proz. Mit Silber stellt sich die Sache noch günstiger, indem bei  $d = 0,02$  mm

$$a = \sqrt{\frac{1,5 \times 10^{-4}}{1 \times 0,002}} = 0,27$$

wird, also selbst, wenn die Lötstelle 1 cm lang ist, wird die Empfindlichkeit nur wenige Prozent variieren, bei einer 0,5 cm langen Lötstelle beträgt der größte Unterschied ca. 0,9 Proz. Wie wir sehen werden, gibt das Bolometer weit größere Verschiedenheiten der Empfindlichkeit.

7. Wendet man also Lötstellen aus Silber an, so kann man sich ziemlich lange und dennoch dünne Lötstellen gestalten. Dies erleichtert die Konstruktion der Thermosäule ganz außerordentlich. Wünscht man z. B. eine bestrahlte Fläche, die 1 cm lang und 0,2 mm breit ist, welche Größe man bei Spektraluntersuchungen gerade oft benutzt, so müßte man nach der Reihenmethode nicht weniger als 50 Lötstellen von je 0,2 mm im Durchmesser haben, was eine ganz über-

mäßige Geduldarbeit erfordern würde, während man hier mit einer einzigen Lötstelle davonkommt, die sowohl leichter anzufertigen als anzubringen ist.

Ich werde in Kürze angeben, wie ich eine solche herstelle. Aus einem 0,02 bis 0,01 mm dicken Stückchen Silberfolie schneide ich einen Streifen von den gewünschten Dimensionen, z. B.  $0,2 \times 10$  mm aus und lege ihn auf eine Glasplatte. Darauf spanne ich über den Streifen einen (0,015 mm starken) Eisendraht und einen (0,03 mm starken) Konstantandraht hinaus, wie es Fig. 7 zeigt. Ein ganz kleines Stückchen dünnen, mit Lötwasser angefeuchteten Stanniols lege ich auf jede der beiden Stellen, wo die Drähte den Silberstreifen überqueren. Als Lötkolben benutze ich eine heiße Glasstange.

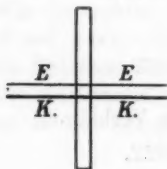


Fig. 7.

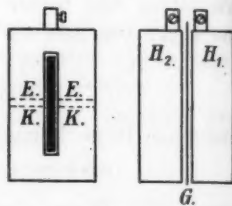


Fig. 8.

Die Berußung erfolgt in der früher genannten Weise. Die Montierung wird in der Fig. 8 en face und en profil gezeigt.  $H_1$  und  $H_2$  sind zwei hohle Halbzylinder (innerer Durchmesser 1,2 cm), durch dünnen Glimmer  $G$  voneinander isoliert. Die beiden Enden des Eisendrahtes stehen mit  $H_1$ , die des Konstantandrahtes mit  $H_2$  in Verbindung. Die vordere Hälfte der inneren Zylinderfläche ist blank, um das Element „schwarzer“ zu machen, die hintere Hälfte ist geschwärzt, um Reflexionen fremder Strahlen zu verhindern. Je größer man die bestrahlte Fläche haben will, je kleiner muß der Widerstand sein, wenn man nur eine Lötstelle verwendet. Es ist deshalb oft vorteilhaft, um den Widerstand so nahe gleich dem des Galvanometers zu machen, die bestrahlte Fläche von zwei oder drei Lötstellen in Serie zusammenzusetzen.

Solange ich die Lötstellen durch Aushämmern des Lötmetalles darstellte, war es unmöglich, Drähte aus Wismut



anzuwenden, das bekanntlich sehr zerbrechlich ist. Dagegen wird mit den Silberfolielötstellen dies ohne Schwierigkeit ausführbar. Als Lötmetall benutzte ich beim Wismutdrahte eine leicht schmelzbare Legierung. Die Berührung mußte man deshalb vermeiden. Die Silberfolie wurde auf der einen Seite platinirt, indem sie mit Schellack an eine in das Platinbad getauchte Glasplatte befestigt war. Darauf wurde sie in angemessene Streifen geschnitten, und die Drähte wurden, wie oben angegeben, an die blanke Seite gelötet.

8. p. 520 steht ein theoretischer Ausdruck für die Empfindlichkeit. Ein praktisches Maß für diese ist der Ausschlag in Millimetern bei der Bestrahlung mit einer Hefnerlampe im Abstände von 1 m. Die nachstehende tabellarische Übersicht gibt die an zwei Vakuumthermoelementen beobachteten Ausschläge und zum Vergleich die Ausschläge einer Rubensschen Thermosäule und die eines Vakuumbolometers. Da das Vakuumgefäß mit Quarzfenster versehen war, muß man die beobachteten Ausschläge mit bezug auf die Absorption desselben (die 40 Proz. betrug) korrigieren.

Die Säule I gibt die „Strahlungsempfindlichkeit“ an, die Säule II die Ausschläge derselben Energiemenge. Da sowohl die Strahlungsempfindlichkeit des Vakuumthermoelementes als die des Vakuumbolometers der Quadratwurzel der zu bestrahlenden Fläche proportional ist, geben die Zahlen der Kolonne III das Verhältnis zwischen diesen Empfindlichkeiten, wenn sie dasselbe Areal haben. Diese Empfindlichkeiten verhalten sich wie 9,7:1:4,5:9,3. Zu beachten ist indes, daß die Empfindlichkeit der Thermosäule in der Luft ganz sicher nicht der Quadratwurzel der bestrahlten Fläche proportional ist, weil die Wärmeableitung durch die Luft nur wenig abnimmt, wenn man die Größe der Fläche vermindert.<sup>1)</sup> Die Thermosäule in der Luft ist deshalb bei kleineren Dimensionen noch ungünstiger gestellt.

Die Säule IV gibt die berechnete Temperaturempfindlichkeit, d. h. den Ausschlag in Millimetern für die Erwärmung um 1 Grad. Man sieht, daß hier bei weitem keine Propor-

<sup>1)</sup> Vgl. E. Warburgs Berechnung p. 29. E. Warburg, G. Leitkämper u. Ed. Johansen, l. c.

Galvanometer		Besondere Bemerkungen		Bestrahltes Areal in mm <sup>2</sup>		Abgelesener Ausschlag in mm für die Hefnerlampe in 1 m Abstand		Korrigierter Ausschlag		Ausschlag Areal in mm <sup>2</sup>		Ausschlag √Areal		Temperatur-empfindlichkeit	
Vakuum-bolometer <sup>1)</sup>	Gezerrtes Brocagelvano-meter 5,25 $\Omega$ .  1 mm = 2,9 $\times 10^{-9}$ Amp.  Der Bolometerzweig 11,8 $\Omega$ (Stärke 0,5 $\mu$ ), der Kompensationszweig ungefähr denselben Widerstand. Die beiden anderen Brückenwiderstände im Petroleum-bade, jeder ca. 100 $\Omega$ . Der Hauptstrom 0,03 Amp. gab den größten Ausschlag. Die beste Schaltung wäre die mit einem Galvanometer von 23,6 $\Omega$ gewesen, wodurch ein <sup>5/4</sup> mal so großer Ausschlag erzielt worden wäre. Der korrigierte Ausschlag ist deshalb auch mit bezug hierauf korrigiert.	3,2	158	330	103	185	1,86 $\times 10^3$								
Rubens Thermoskule <sup>1)</sup>	Dasselbe	Von der Firma Keiser & Schmidt geliefert. Widerstand 5,3 $\Omega$ .	20	85	85	4,3	19	85 $\times 10^3$							
Vakuum-element Eisen-Konstantan	Dasselbe	Widerstand 7,3 $\Omega$		81	135	54	86	1,5 $\times 10^3$							
Vakuum-element Eisen-Wismut	Dasselbe	Widerstand 8,9 $\Omega$		6,4	269	448	70	177	2,25 $\times 10^3$						
			Lötstellen aus Silberfolie, 0,01 mm dick. Die Drähte beider Thermoelemente sind etwas länger (für Widerstand also etwas größer) als der Theorie zufolge. Die Ausschläge sind deshalb etwas kleiner als die, die den theoretischen Ausdrücken gemäß durch Multiplikation mit der Strahlungsintensität der Hefnerlampe $21,5 \times 10^{-9}$ cal/sec zu berechnen sind.												

tionalität zur Strahlungsempfindlichkeit stattfindet, indem Rubens-Thermosäule um ca. 15—20 mal temperaturempfindlicher, dennoch aber weniger strahlungsempfindlich ist.

Nicht nur die Größe des Ausschlages, sondern auch dessen Geschwindigkeit und die Konstanz der Nullage bedingen die Brauchbarkeit. Was letztere betrifft, so ist das Vakuumthermoelement seiner Konstruktion zufolge besonders günstig gestellt, dagegen dauert es länger, bis es seine schließliche Temperatur erreicht. Bei dem oben gebrauchten Eisen-Konstantanelemente dauerte es 20, beim Eisen-Wismutelemente 30 Sek.

9. Aus dem p. 520 gegebenen Ausdruck für die Strahlungsempfindlichkeit ist ersichtlich, daß dieselbe umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Ausstrahlung pro sec pro  $\text{cm}^2$  der empfindlichen Fläche ist. Es läßt sich denken, die Ausstrahlung dadurch zu vermindern, daß man die umgebenden Wände spiegelnd macht, und die Lötstelle so anbringt, daß ihre Ausstrahlung auf sie selbst zurückgeworfen wird.<sup>1)</sup> Gesteigerte Empfindlichkeit bedeutet hier aber höhere Temperatur für gegebene äußere Zustrahlung und somit längere Zeitdauer, ehe der stationäre Zustand erreicht wird, vorausgesetzt, daß die Masse der Lötstellen dieselbe ist. Gewiß wird man auch zu noch dünnerer Silberfolie und zu kürzeren (und dünneren) Drähten schreiten und hierdurch die Geschwindigkeit um etwas beschleunigen können, mir scheint jedoch bessere Aussicht vorzuliegen, wenn man die Empfindlichkeit durch Kombinationen von größerer thermoelektrischer Kraft, wie z. B. durch Wismut-Tellur, zu steigern sucht. Möglicherweise könnte man durch Kathodenzerstäubung dieser Stoffe an dünne Quarzfäden angemessene Dimensionen derselben erzielen.

10. Wir werden nun den Einfluß des Peltiereffektes betrachten. Die durch denselben verursachte Wärmeabsorption beträgt bekanntlich  $T \cdot E \cdot i / 4,2$  cal pro sec, wo  $T$  die absolute Temperatur (hier etwa 293),  $E$  die thermoelektrische Kraft in Volt, rücksichtlich des Eisen-Konstantanelementes also  $53 \times 10^{-6}$ , und  $i$  der Strom in Amp., mit bezug auf den

1) Diese Idee verdanke ich Hrn. Prof. Dr. E. Gehrcke.

oben genannten Fall  $135 \times 2,9 \times 10^{-9}$ . Die Peltierwärme ist also hier

$$\frac{293 \times 53 \times 10^{-9} \times 135 \times 2,9 \times 10^{-9}}{4,2} = 14,5 \times 10^{-10},$$

während die zugestrahlte Wärmemenge gleich  $21,5 \times 10^{-9}$  (das Wärmeäquivalent der Hefnerstrahlung)  $\times$  das  $0,025 \text{ cm}^2$  große Areal ist, und somit gleich  $53,8 \times 10^{-9}$ . Der Peltier-effekt setzt also den Ausschlag nur um ca.  $\frac{1}{4}$  Proz. herab, und da er dem Ausschlage proportional ist, erhält er keine Bedeutung, solange man denselben Widerstand im Kreise hat. Vermehrt man aber den Widerstand, um Strahlungen von sehr verschiedener Stärke miteinander vergleichen zu können, so vermindert man dadurch die relative Größe des Peltiereffektes, was man also zu berücksichtigen hat, wenn man genauer als  $\frac{1}{4}$  Proz. messen will. Bei dem Element Eisen-Wismut ist der Peltiereffekt ungefähr 4 mal so groß.

11. Die Maximumbedingungen der Thermosäule in der Luft müssen analog denjenigen der Vakuumthermosäule sein. Es soll also erstens der Wärmeverlust durch die Drähte der Summe der Wärmeverluste wegen der Luftableitung und der Ausstrahlung gleich sein. Zweitens bleibt die Maximumbedingung (II) unverändert bestehend, es soll also der Konstantendraht ungefähr zweimal so dick als der Eisendraht sein. Macht man beide gleich dick, wird die Empfindlichkeit um ca. 17 Proz. herabgesetzt.

12. Durch die Theorie der langen Lötstellen bin ich auf die analoge Frage über die Empfindlichkeitsvariation des Bolometers, speziell die des Vakuumbolometers, geführt. Es ist klar, daß die Empfindlichkeit Null ist, wenn die Strahlung nur auf die Enden des Bolometerstreifens trifft, und daß die Empfindlichkeit ein Maximum in der Mitte des Streifens hat.

Wir werden die Frage zuerst theoretisch untersuchen. Die Länge des Bolometerstreifens sei  $l \text{ cm}$ , die Breite  $b \text{ cm}$ , die Dicke  $d \text{ cm}$ , das Wärmeleitvermögen  $k$ , die Ausstrahlung pro Sekunde von einem  $\text{cm}^2$  mit der Temperatur  $u$  sei gleich  $Au$  (Gesamtstrahlung der Vorder- und Hinterfläche).

Wird mit  $S$  (cal/sec) bei  $x = x_1$  bestrahlt, dann wird die Temperaturverteilung an den Streifen bestimmt durch:

$$(1) \quad u = u_1 \frac{\sin \text{hyperbol.} \sqrt{\frac{A}{kd}} \cdot x}{\sin \text{hyperbol.} \sqrt{\frac{A}{kd}} \cdot x_1}, \quad \text{für } x \begin{matrix} > 0 \\ < x_1 \end{matrix}$$

und durch:

$$(2) \quad u = u_1 \frac{\sin \text{hyperbol.} \sqrt{\frac{A}{kd}} (l - x)}{\sin \text{hyperbol.} \sqrt{\frac{A}{kd}} (l - x_1)}, \quad \text{für } x \begin{matrix} > x_1 \\ < l \end{matrix}.$$

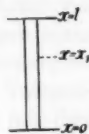


Fig. 9.

Die Temperatur  $u_1$  bei  $x_1$  wird bestimmt durch:

$$(3) \quad k b d \left[ \left( \frac{du}{dx} \right)_{x_1-0} - \left( \frac{du}{dx} \right)_{x_1+0} \right] = S.$$

Die Empfindlichkeit ist der mittleren Temperatur des Streifens proportional

$$(4) \quad u_m = \frac{1}{l} \int_0^l u dx.$$

Setzt man die Empfindlichkeit bei  $x_1 = (l/2)$  gleich 1, erhält man aus den Gleichungen folgenden Ausdruck für die Empfindlichkeit bei  $x_1$

$$\frac{\cos \text{hyperbol.} \sqrt{\frac{A}{kd}} \cdot \frac{l}{2} - \cos \text{hyperbol.} \sqrt{\frac{A}{kd}} \left( \frac{l}{2} - x_1 \right)}{\cos \text{hyperbol.} \sqrt{\frac{A}{kd}} \cdot \frac{l}{2} - 1}$$

Die Empfindlichkeitsvariation wurde in folgender Weise experimentell untersucht. Durch eine Linse wurde ein Bild eines einzelnen Fadens einer Glühlampe quer auf den Bolometerstreifen entworfen. Durch Heben oder Senken der Linse ließ sich das Licht auf einen beliebigen Teil des Streifens konzentrieren. Die nachstehenden Werte wurden bei einem Vakuumbolometer beobachtet, dessen Dimensionen die folgenden waren: Länge 1,1 cm, Dicke  $1 \mu$ , Breite 0,054 cm, Strom  $2 \times 10^{-3}$  Amp. Die berechneten Werte wurden aus der obigen Formel gefunden, in der

$$k = 0,17 \frac{\text{cal}}{\text{cm sec Celsiusgrad}},$$

$$A = 2,5 \times 10^4 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{ sec Celsiusgrad}} \quad (\text{beide Seiten schwarz})$$

und  $d = 10^{-4}$  cm gesetzt waren.

Abstand vom einen Ende des Bolometer- streifens in mm	Empfindlich- keit (beobachtet)	Empfindlich- keit (berechnet)
0,5	0,21	0,22
1,5	0,51	0,55
2,5	0,71	0,77
3,5	0,86	0,90
4,5	0,99	0,98
(Mitte) 5,5	1,00	1,00
6,5	0,98	0,98
7,5	0,88	0,90
8,5	0,79	0,77
9,5	0,59	0,55
10,5	0,24	0,22

Wenn auch die Empfindlichkeitskurve bei noch dünneren Streifen ( $\frac{1}{2} \mu$ ) und stärkeren Strömen, die höhere Temperatur und damit auch größere Ausstrahlungskoeffizienten  $A$  geben, etwas flacher verlaufen wird, so wird doch immer die Empfindlichkeit so stark variieren, daß sie nur innerhalb eines ziemlich beschränkten Teiles des Bolometers als konstant anzusehen ist. Man kann deshalb nicht ohne weiteres zwei Spektrallinien vergleichen, wenn man nicht weiß, ob sich die Energie der beiden in derselben Weise auf dem Bolometer verteilt, was ja nicht immer der Fall ist (z. B. Lockyers lange und kurze Linien, die größere Stärke der Metalllinien an der Kathode). Eine Zylinderlinse, die das Licht auf die Mitte sammelt, wird diesem Übelstande zum Teil abhelfen können. Sie wird außerdem die Empfindlichkeit etwas steigern.

13. Sowohl die Strahlungsempfindlichkeit der Thermosäule, als die des Bolometers ist von dem angewandten Galvanometer abhängig, und zwar in derselben Weise. Während wir deshalb dieselben leicht miteinander vergleichen können, wird ein rationeller Vergleich mit dem Radiomikrometer und dem Radiometer schwieriger. Ich beschränke mich deshalb darauf, die Empfindlichkeit der letzteren anzugeben, wo sie auf besondere Höhe getrieben wurde, nämlich in den von Hrn. Boys<sup>1)</sup> und

1) C. V. Boys, Proc. Roy. Soc. 47. p. 880. 1890.

von Hrn. Nichols<sup>1)</sup> angestellten Messungen der Wärmestrahlung der Sterne. Die strahlungsempfindliche Fläche hatte bei Nichols einen Durchmesser von 2 mm, mithin ein Areal von  $\pi \text{ mm}^2$ . Eine Kerze in einer Entfernung von 1 m gab einen Ausschlag gleich ca. 724 mm. Die Empfindlichkeit des Boysschen Radiomikrometers war um mehrmal geringer. Ein Vakuum-element Eisen-Wismut von demselben Areal würde mit dem oben angewandten Brocagalvanometer ( $1 \text{ mm} = 2,9 \times 10^{-9} \text{ Amp.}$ ) ca. 314 mm Ausschlag geben. Mit einem empfindlicheren Galvanometer, z. B. mit einem Kugelpanzergalvanometer, würde die Empfindlichkeit die des Radiometers um mehrere Male übersteigen können, mit dem von C. G. Abbot<sup>2)</sup> beschriebenen Galvanometer der Smithsonian Institution sogar um mehr als 100 mal. Wollte man die Wärmestrahlung der Sterne mit letzterem messen, so müßte man gewiß eine Kompensations-lötstelle anwenden, die doch die Größenordnung der Empfindlichkeit nicht verändern würde, und es kommt mir als wahrscheinlich vor, daß man dann ein brauchbares Instrument zum Messen der Wärmestrahlung der Sterne erzielen könnte.

#### 14. Die Hauptpunkte dieser Abhandlung:

1. Die Bedingungen, um ein möglichst empfindliches Vakuumthermoelement zu erhalten, sind folgende:

Der Wärmeverlust wegen der Ableitung durch die Drähte muß ebenso groß sein wie der Wärmeverlust wegen der Ausstrahlung der Lötstelle.

Die Radian der beiden Drähte müssen so gewählt werden, daß das Verhältnis zwischen der Wärmeableitung und dem elektrischen Widerstande in beiden gleich groß ist.

(Überdies muß der Widerstand des Galvanometers gleich dem Widerstande des Thermoelementes sein.)

2. Es werden zwei diesen Regeln gemäß erbaute Konstruktionstypen beschrieben, die erstere mit vielen Elementen in einer Reihe, die letztere und einfachere mit einer einzelnen (oder wenigen) langen Lötstelle aus dünner Silberfolie.

1) E. F. Nichols, *Astrophys. Journ.* 13. p. 101. 1901.

2) C. G. Abbot, *Astrophys. Journ.* 18. p. 1. 1903.

Es wird zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht, wie stark die Strahlungsempfindlichkeit bei der letzteren Form sich mit dem bestrahlten Orte verändert.

Es wird dargetan, daß die Empfindlichkeit gesteigert wird, wenn man kurze Lötstellen und eine Zylinderlinse verwendet.

3. Thermoelemente, die nach den unter 1. genannten Regeln erbaut sind, werden in Verbindung mit Galvanometern derselben Art eine Strahlungsempfindlichkeit haben, die gleich dem Produkte aus einer Konstante und der Quadratwurzel der Oberfläche ist. Setzt man diese Konstante für die Rubenssche Thermosäule = 1, so beträgt sie ca. 4,5 für das Vakuumelement Eisen-Konstantan, ca. 9,5 für Eisen-Wismut und ca. 9,7 für das Vakuumbolometer.

4. Die Abhandlung gibt eine experimentelle und theoretische Untersuchung der Variation der Strahlungsempfindlichkeit des Vakuumbolometers nach der bestrahlten Stelle, welche Variation bedeutend größer ist als beim Vakuumthermoelement. Eine Zylinderlinse wird diesem Übelstande zum Teil abhelfen können.

5. Durch einen Vergleich mit der Empfindlichkeit des Radiomikrometers und der des Radiometers wird es wahrscheinlich gemacht, daß das Vakuumthermoelement im Verein mit einem sehr empfindlichen Galvanometer sich mit Vorteil zum Messen der Wärmestrahlung der Sterne wird gebrauchen lassen.

Dem Finseninstitut, auf dessen Kosten diese Arbeit ausgeführt ist, und Hrn. Prof. K. Prytz, der mir die Hilfsmittel des physikalischen Laboratoriums der Polyteknisk Læreanstalt zur Verfügung gestellt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

Köbenhavn, Finseninstitut, im Mai 1910.

(Eingegangen 31. Mai 1910.)



#### 4. Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik; von Paul Hertz.

(Fortsetzung von p. 225.)

Inhalt: II. Teil. Thermisch-mechanische Vorgänge. (Der Satz von der Entropievermehrung) p. 537. § 10. Äußere Koordinaten (Zustandsgleichung) p. 537. § 11. Adiabatische Vorgänge p. 544. § 12. Reversible Vorgänge p. 549. § 13. Irreversible Vorgänge p. 550.

#### II. Teil.

##### Thermisch-mechanische Vorgänge.

(Der Satz von der Entropievermehrung.)

##### § 10. Äußere Koordinaten (Zustandsgleichung).

Es ist ein Vorteil der Lagrangeschen Methode, daß sie uns der Aufstellung von Verknüpfungsgleichungen überhebt. Die generalisierten Koordinaten werden nämlich so gewählt, daß man nicht nötig hat, zwischen ihnen Bedingungsgleichungen aufzustellen. In den Anwendungen begegnen uns aber häufig *Bedingungsungleichungen*. Es können z. B. die Moleküle eines Gases in ein Gefäß eingeschlossen sein, so daß die Örter der Moleküle den Gefäßraum nicht überschreiten können. Nun war es für unsere Betrachtungen wesentlich, daß das System in jedem Zustande diejenige Bahn verfolgt, die seiner Geschwindigkeitsrichtung entspricht, daß die Bahnkurven also keinen Knick besitzen und daher alle vorkommenden  $\epsilon^*$ -Flächen geschlossen und überall rund sind. Gerade das ist bei dem eben gegebenen Beispiele nicht der Fall, da die Moleküle an der Wand ihre Richtung unstetig ändern. Denkt man sich z. B. „ein eindimensionales Gas“ (Fig. 4a), d. h. einen einzigen materiellen Punkt, der eine Strecke nicht verlassen kann, und bedient sich Cartesischer Koordinaten, so



Fig. 4a.

wird die  $\varepsilon^*$ -Kurve aus zwei getrennten Stücken bestehen (Fig. 4b).

Wollen wir nun unsere Betrachtung auch auf alle derartige Fälle ausdehnen, so brauchen wir nur eine potentielle Energie zwischen den Wänden des Gefäßes und den Molekülen anzunehmen. Dann ist es nicht nötig, den Örtern der Massenzentren irgendwelche Beschränkung aufzuerlegen. Auch ein Eindringen der Moleküle in den Stoff der Wand ist möglich, nur wird ein solches Überschreiten der normalen Grenzen mit dem Auftreten einer bedeutenden potentiellen Energie

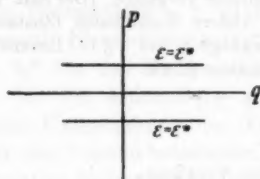


Fig. 4b.

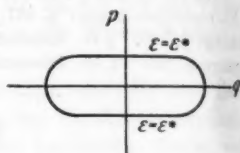


Fig. 4c.

verbunden sein. Da ferner unter diesen Umständen die Wand kein absolutes Hindernis bildet, werden alle Bahnkurven stetig verlaufen und nirgends einen scharfen Knick zeigen. Dem entspricht denn auch, daß die  $\varepsilon^*$ -Fläche geschlossen und abgerundet erscheint. In dem uns oben beschäftigenden Falle z. B. erhält die  $\varepsilon^*$ -Kurve etwa die in Fig. 4c angedeutete Gestalt. Um endlich zu dem idealen Grenzfall absoluter Starrheit zu gelangen, braucht man nur anzunehmen, daß die potentielle Energie auch bei dem geringsten Überschreiten der Wandfläche außerordentlich groß wird. So wird es bei endlichen Anfangsenergien unmöglich sein, daß die Moleküle weit in die Wände eindringen. Trotzdem kann man als Variationsbereich der Koordinaten den ganzen unendlichen Raum wählen und sich so von den Bedingungsgleichungen frei machen. Denn die Wahl der potentiellen Energie bewirkt auch ohne Annahme solche Ungleichungen, daß der Ort der Moleküle praktisch auf das Gefäßinnere beschränkt ist.

Dieselbe Überlegung gilt, wenn die Gefäßwand beweglich ist. Eine solche bewegliche Gefäßwand wollen wir einen Stempel nennen. Da der Stempel beweglich ist, müssen wir

zunächst die ihn bestimmenden Koordinaten ganz wie die anderen Koordinaten des Systems behandeln, und annehmen, daß sie ebenso wie diese einem beständigen Wechsel unterworfen sind. Später wird sich zeigen, daß diese Schwankungen äußerst gering sind, und das wird uns das Recht geben, jenen Koordinaten eine Ausnahmestellung einzuräumen.

Wir wollen in diesem Paragraphen einen ganz speziellen Fall betrachten. Das Gefäß sei rechtwinklig zylindrisch, und von zwei kongruenten Flächen vom Inhalte  $B$ , dem Deckel und dem Boden oder Stempel begrenzt. Der Stempel sei frei beweglich; seine Lage werde durch die Koordinate  $a$  bestimmt, nämlich durch das Volumen zwischen Boden, Stempel und Zylindermantelfläche. Auf der Einheit der Fläche lastet ein Druck  $k$ , dann ist potentielle Energie:

$$U = k \cdot h \cdot B,$$

wo

$$h = \frac{a}{B}$$

die Höhe des Stempels über dem Boden bezeichnet. Es ist also auch

$$(145) \quad U = k a.$$

Wir wollen (42) anwenden. Diese Gleichung liefert uns

$$(146) \quad a \frac{\partial s}{\partial a} = \frac{1}{2} t.$$

Es handelt sich also darum,  $\partial s / \partial a$  zu bestimmen. Nun enthält die Energie als Anteil auch die potentielle Energie, die von den gerade mit dem Stempel in Berührung befindlichen Molekülen herrührt, einen Summanden, der sich mit  $a$  in nicht leicht zu übersehender Weise verändert. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, führen wir generalisierte Koordinaten an. Wir wählen zunächst ein Cartesisches Koordinatenkreuz, dessen  $z$ -Achse senkrecht zur Stempelebene verläuft und setzen

$$(147) \quad \begin{cases} q_{3i-2} = x_i, \\ q_{3i-1} = y_i, \\ q_{3i} = \varphi_i(z_i, a), \end{cases}$$

$$(148) \quad h = \frac{a}{B},$$

$$(149a) \quad q_i = \frac{z_i}{h} \quad |z_i < h,$$

$$(149b) \quad q_i = 1 + (z_i - h) \quad |z_i > h.$$

Diese Formeln sollen überall gelten mit Ausnahme in der unmittelbaren Nähe von  $z_i = h$ . Hier sollen sie durch solche funktionale Beziehungen ersetzt werden, die einen stetigen Übergang des Differentialquotienten vermitteln. Aber dieser Übergang soll auf einer Strecke stattfinden, die außerordentlich klein, sogar gegen diejenige kleine Strecke ist, die ein Molekül in den Stempel eindringen kann, ohne irgend eine nennenswerte potentielle Energie hervorzurufen.

Wenn wir die  $q$  verändern, so wird die potentielle Energie zwischen Stempel und Molekül verändert. Dagegen bleibt sie ungeändert, wenn die  $q$  konstant erhalten werden. Wenn wir nämlich unter Festhaltung der  $q$  zu einem anderen Werte von  $a$  übergehen, so kommen wir dadurch nach (149) zu einem neuen Zustande, in dem ebensoviel Moleküle wie früher im Gefäßinnern liegen und die in dem Stempel eingedrungenen Moleküle ebenso tief eingedrungen sind wie früher. Will man also  $\partial \varepsilon / \partial a$  berechnen, wo die partielle Differentiation nach  $a$  unter Konstanthaltung der  $q$  auszuführen ist, so darf man die potentielle Energie zwischen Stempel und Moleküle unberücksichtigt lassen.

Nun ist nach (147) bis (149)

$$(150) \quad \dot{q}_{3i} = \frac{\dot{z}_i}{h} \quad |z_i < h,$$

$$(151) \quad \dot{q}_{3i} = \dot{z}_i \quad |z_i > h.$$

Betrachten wir zunächst den ersten Fall. Versteht man unter  $l_{3i}$  den Anteil der  $z$ -Richtung an der Energie des  $i^{\text{ten}}$  Moleküles, so ist nach (150)

$$(152) \quad l_{3i} = \frac{h^2 m_i}{2} \dot{q}_{3i}^2,$$

also nach (1)

$$p_{3i} = h^2 m_i \dot{q}_{3i},$$

$$(153) \quad \dot{q}_{3i} = \frac{p_{3i}}{h^2 m_i}.$$

Somit ist nach (152)

$$l_{3i} = \frac{p_{3i}^2}{2 h^2 m_i},$$

das ist nach (148)

$$(154) \quad l_{3i} = \frac{p_{3i}^3 B^3}{2 m_i a^2}.$$

Dagegen ist für:

$$z_i > h$$

$$p_{3i} = m_i \dot{q}_{3i},$$

$$(155) \quad l_{3i} = \frac{1}{2} m_i \dot{q}_{3i}^2 = \frac{1}{2} m_i \frac{p_{3i}^2}{m_i^2} = \frac{1}{2} \frac{p_{3i}^2}{m_i}.$$

Es ist also

$$a \frac{\partial l_{3i}}{\partial a} = -2 l_{3i} \quad z_i < h,$$

$$a \frac{\partial l_{3i}}{\partial a} = 0 \quad z_i > h.$$

Nach (145) hat man daher

$$a \frac{\partial \varepsilon}{\partial a} = k a + \sum_i -2 l_{3i},$$

wo nur solche Moleküle zu berücksichtigen sind, die ganz im Gefäßinnern sich befinden. Je größer aber das Gefäß ist, desto geringer ist der Bruchteil derjenigen Moleküle, die in Wechselwirkung mit dem Stempel stehen. Wir nehmen an, daß das Gefäß so groß ist, daß wir diesen Bruchteil vernachlässigen können. Dann kann die Summe auf alle Moleküle ausgedehnt werden und man kann schreiben

$$a \frac{\partial \varepsilon}{\partial a} = k a - \sum_i^n 2 l_{3i},$$

unter  $n = n/3$  die Zahl aller Moleküle verstanden. Hieraus geht durch Mittelwertbildung hervor

$$\overline{a \frac{\partial \varepsilon}{\partial a}} = \overline{k a} + \sum_i^n -2 l_{3i}.$$

Da aber auf jeden Freiheitsgrad der gleiche Anteil an kinetischer Energie entfällt, so ist:

$$(156) \quad \sum_i^n \overline{l_{3i}} = \frac{1}{3} \sum_i^n \overline{l_i} = \frac{1}{3} L,$$

wo die rechte Seite die gesamte lebendige Kraft der Gas-moleküle bedeutet. Wir bekommen also

$$a \frac{\partial \varepsilon}{\partial a} = \overline{k a} - \frac{2}{3} L,$$

oder nach (146)

$$(157) \quad \frac{t}{2} = \overline{k a} - \frac{2}{3} L.$$

Nun ist aber nach (37)

$$(158) \quad L = \frac{n}{2} t.$$

Also ist

$$\overline{k a} = t \left( \frac{n}{3} + \frac{1}{2} \right),$$

oder da  $n$  sehr groß ist

$$(159) \quad \overline{k a} = \frac{1}{3} n t,$$

das ist nach (158)

$$(160) \quad \overline{k a} = \frac{2}{3} L.$$

Die Gleichung (159) und (160) werden als Zustandsgleichungen bezeichnet.

Der Stempel, dessen Masse mit  $M$  bezeichnet werden mag, wird auch eine kinetische Energie besitzen. Diese ist nach (144) im Mittel

$$\frac{1}{2} \overline{a} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{a}} = \frac{M}{2} \frac{1}{B^2} \overline{a^2},$$

nach (34) muß daher sein

$$\frac{M}{2} \frac{1}{B^2} \overline{a^2} = \frac{t}{2},$$

also nach (159)

$$= \frac{3}{2} \frac{k \overline{a}}{n},$$

somit ist:

$$(161) \quad \frac{\overline{a^2}}{\overline{a}} = \frac{3 k B^2}{M n}.$$

Nun ist die rechte Seite dieser Gleichung, wenn wir uns gewöhnlicher Einheiten bedienen, äußerst klein. Wirkt z. B. auf den Stempel nur die Schwerkraft, so ist

$$\frac{k}{M} = \frac{g}{B},$$

wo  $g$  die Beschleunigung durch die Erdanziehung bedeutet, und man hat in diesem Falle

$$(162) \quad \frac{\overline{a^2}}{\overline{a}} = \frac{3 g B}{n}.$$

Da aber allgemein

$$(163) \quad \overline{u^2} < \overline{u}^2$$

gilt<sup>1)</sup>, so ist

$$\overline{a^2} \leq \frac{\overline{a}}{n} 3 g B,$$

$$\overline{a} \leq \sqrt{\frac{3 g B}{n}} \frac{\overline{a}}{\sqrt{\overline{a}}}.$$

Bezeichnet  $\tau$  die Zeit eines einmaligen Durchlaufens der  $\sigma$ -Fläche, so wird nur in einem Bruchteil  $\delta\tau$  von  $\tau$  der Differentialquotient  $\dot{a}$  dasselbe Vorzeichen haben. Während dieser Zeit wird  $a$  eine Schwankung  $\Delta a$  erleiden, für die die Beziehung

$$(164) \quad \frac{\Delta a}{\overline{a}} \leq \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{\sqrt{3 g B}}{\sqrt{\overline{a}}} \delta\tau$$

gilt. Offenbar ist die rechtsstehende GröÙe äußerst klein, wir sind also berechtigt, anzunehmen, daß  $a$  keine merklichen Veränderungen erfährt. Daher können wir in (160) auch den Mittelwertstrich fortlassen und kürzer schreiben

$$(165) \quad k a = \frac{2}{3} L.$$

Die Energie besitzt allerdings auch ein  $\dot{a}$  enthaltenden Bestandteil, da er aber gleich dem  $n^{\text{ten}}$  Teile der gesamten kinetischen Energie ist, so kann er vernachlässigt und die Energie als Funktion der  $q$ ,  $p$  und  $a$  angesehen werden.

Wenn nun die auf dem Stempel wirkende Kraft variiert wird, so erfährt nach (165) auch  $a$  eine Veränderung.<sup>2)</sup> Eine solche Kraftänderung kann durch organische Wesen hervorgerufen werden, aber diese Möglichkeit wollen wir nicht in den Bereich unserer Überlegungen ziehen.<sup>3)</sup> Es sind jedoch noch andere Fälle denkbar; es ist möglich, daß das von uns betrachtete Gas mit einem mechanischen Systeme in Verbindung steht, dessen

1) Allgemein gilt für  $n$  beliebige GröÙen:

$$(u_1 + u_2 + \dots u_n)^2 < n (u_1^2 + u_2^2 + \dots u_n^2).$$

Um diese Ungleichung zu beweisen, entwickle man die linke Seite nach dem polynomischen Satz und ersetze jedes doppelte Produkt  $2 u_i u_k$  durch die größere Summe:  $u_i^2 + u_k^2$ .

2) Um diese anzugeben, bedarf man außer (165) noch der Energiegleichung.

3) H. Hertz, Mechanik p. 45.

Einfluß in dem vereinigten Systeme durchaus überwiegend ist. Das komplizierte Problem, einen so zusammengesetzten Komplex zu behandeln, vereinfacht sich in diesem Falle durch eine Art Arbeitsteilung. Wir können in einer ersten Untersuchung aus den Anfangszuständen des beeinflussenden und dem Mechanismus des beeinflussten Systems auf die Werte schließen, die gewisse Koordinaten als Funktion der Zeit annehmen, und das ganz unabhängig davon, welche Anfangszustände das beeinflusste System besitzt.<sup>1)</sup> Im zweiten Teil der Betrachtung werden dann die eben bestimmten Koordinaten als Konstanten behandelt und die Bewegung des beeinflussten Systems nach den Prinzipien der ersten Paragraphen behandelt.

Man kann diesen Sachverhalt so ausdrücken, daß man sagt: unsere Systeme besitzen Koordinaten, die für thermische Vorgänge als konstant gelten, aber von außen her verändert werden können. Solche Koordinaten nennt man äußere Koordinaten oder veränderliche Parameter des Systems. So ist für ein durch einen Stempel abgeschlossenes Gas das Volumen  $a$  eine äußere Koordinate.

Wir lassen also jetzt die Art und Weise, wie eine solche Änderung bewirkt ist, außeracht und betrachten nur den Fall, daß der Parameter  $a$  sehr langsam sich ändert. Wir denken uns z. B. ein Gas und stellen uns vor, daß der darauf ausgeübte äußere Druck allmählich variiert. Wiederum ist es aber nötig, eine potentielle Energie zwischen Stempel und Molekül anzunehmen. Unter diesen Umständen steht nämlich nichts im Wege, den  $q$  einen Variationsbereich von  $-\infty$  bis  $+\infty$  einzuräumen, es wird sich also der den  $q$  zur Verfügung stehende Raum mit  $a$  nicht ändern.

#### § 11. Adiabatische Vorgänge.

Die Betrachtungen des vorigen Paragraphen sollten verständlich machen, wie sich der Begriff der äußeren Koordinaten überhaupt mit unseren Grundlagen vereinigen läßt. Wir lassen

1) Lastet z. B. auf dem Stempel nur der atmosphärische Druck  $k$ , so bestimmt sich das jeweilige  $a$  nach (165). Der Wert von  $k$  ist von der Dynamik des Luftmeeres abhängig, aber der spezielle Anfangszustand des Gases wirkt unendlich wenig auf ihn zurück.



jetzt die eingeführte Spezialisierung beiseite und nehmen ein System an, das eine durch äußere Eingriffe veränderliche äußere Koordinate besitzt. Wir fordern, daß die Energie eine Funktion der  $q$ ,  $p$  und  $a$  ist:

$$(166) \quad \varepsilon = \varepsilon(q, p, a)$$

und setzen voraus, daß im eben betrachteten Beispiel plausibel gemacht wurde, nämlich:

1. Zwischen den  $q$ ,  $p$  und  $a$  sind keine Verknüpfungen, auch keine Bedingungsungleichungen) vorgeschrieben.
2. Die Veränderung von  $a$  unterliegt unserer Willkür.
3. Die Veränderung der  $q$  und  $p$  vollzieht sich nach den Gleichungen (2) und (3).

Lassen wir  $a$  konstant, so haben wir einen Mechanismus, von dem ersten Teile unserer Untersuchung betrachteten Art. Die Veränderungen der  $q$  und  $p$  lassen sich bei Kenntnis von  $a$  voraussagen, sofern  $\varepsilon$  als Funktion von  $q$  und  $p$  gegeben ist. Wird  $a$  variiert, so tritt damit eine neue funktionale Abhängigkeit zwischen  $\varepsilon$  und  $q$  und  $p$  auf; wir können sagen: wir gehen zu einem neuen Mechanismus über. Wir haben es also im zweiten Teil mit Änderungen des Mechanismus zu tun. Dabei braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß der Begriff des Mechanismus nur relative Bedeutung besitzt. Faßt man  $a$  als gleichberechtigte Variable auf, so handelt es sich um eine neue Zustandsmannigfaltigkeit desselben Mechanismus. Es ist aber bequem, sich der eben eingeführten Redeweise zu bedienen.

Ein sich selbst überlassenes System nimmt immer neue Phasen an, behält aber dauernd dasselbe  $\varepsilon$ . Durch thermische Einwirkungen kann  $\varepsilon$  geändert werden, aber doch bleibt  $\varepsilon(q, p)$  dieselbe Funktion. Ein dritte Art von Vorgängen ist dadurch charakterisiert, daß die funktionale Abhängigkeit zwischen  $\varepsilon$  und  $p$  und  $q$  geändert, daß der Mechanismus verwandelt wird. Ihr haben wir uns im zweiten Teile zuzuwenden.

Es soll also der Mechanismus, d. h. eine äußere Koordinate  $a$  variiert werden. Wir fragen, welche Veränderung von  $V$  damit verbunden ist. Diese Größe wird aus zwei Gründen sich ändern müssen:

1. gehört nach (166) zu denselben  $q$  und  $p$  bei neuer Wahl von  $a$  ein anderes  $\varepsilon$ . Eine Phase, deren  $\varepsilon$  früher  $< \varepsilon^*$  war, kann nach der neuen Wahl von  $a$  aufhören, dieser Bedingung zu genügen und umgekehrt. Daher entspricht bei neuer Wahl von  $a$  denselben  $\varepsilon^*$  ein anderes  $V$ .

2. Die Veränderung von  $a$  ist im allgemeinen nicht möglich, ohne daß auch  $\varepsilon^*$  selbst einen neuen Wert erhält. Indem wir diese beiden Gründe einer Veränderung berücksichtigen, schreiben wir:

$$(167) \quad V = V(a, \varepsilon^*).$$

$$(168) \quad \frac{dV}{da} = \frac{\partial V}{\partial a} + \frac{\partial V}{\partial \varepsilon^*} \frac{\partial \varepsilon^*}{\partial a}.$$

Suchen wir zunächst  $\partial V / \partial a$  zu bestimmen.

Bei dem ursprünglichen Wert  $a^*$  von  $a$  gibt es eine bestimmte  $\varepsilon^*$ -Fläche, in deren Innern alle diejenigen Phasen liegen, für die  $\varepsilon < \varepsilon^*$  gilt. Zu dem neuen Wert von  $a$  gehört eine andere  $\varepsilon^*$ -Fläche, die (Fig. 5) z. B. innerhalb der ersten liegen möge. Dann ist, unter  $\delta v$  der Abstand der beiden verstanden,

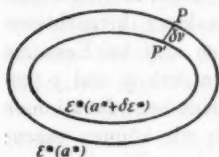


Fig. 5.

$$(169) \quad \delta V = - \int d\sigma \delta v.$$

Wie groß ist nun  $\delta v$ ?

Bedeute  $P'$  einen Punkt auf der Fläche  $\varepsilon^*(a^* + \delta a^*)$  und  $P$  den gegenüberliegenden auf der Fläche  $\varepsilon^*(a)$ . Wenn  $a = a^* + \delta a^*$  ist, so ist das  $P'$  zugehörige  $\varepsilon$ , nach Konstruktion  $= \varepsilon^*$ , also wenn der Parameter  $a = a^*$  ist nach (166)

$$\varepsilon^* = \frac{\partial \varepsilon}{\partial a} \delta \varepsilon^*.$$

Andererseits muß für  $a = a^*$  das  $P$  entsprechende  $\varepsilon$  ebenfalls nach Konstruktion  $= \varepsilon^*$  sein, daher wird  $\varepsilon_P$  für  $a = a^*$  auch durch

$$\varepsilon^* = \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \delta v$$

gegeben sein. Hieraus folgt:

$$(170) \quad \delta v = \frac{\frac{\partial \varepsilon}{\partial a}}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}} \delta a^*,$$

also ist nach (169)

$$\frac{\partial V}{\partial a} = - \int da \frac{\frac{\partial \varepsilon}{\partial a}}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}}$$

oder nach (18) und (19)

$$(171) \quad \frac{\partial V}{\partial a} = - \frac{\partial V}{\partial \varepsilon^*} \frac{\partial \varepsilon}{\partial a}.$$

Zweitens soll der Differentialquotient  $\partial \varepsilon^* / \partial a$  berechnet werden. Wir erteilen dem  $a$  einen kleinen Zuwachs  $\delta a$  und fragen nach der zugehörigen Änderung  $\delta \varepsilon^*$  von  $\varepsilon^*$ . Die Variation  $\delta a$  denken wir uns in sehr vielen Anläufen bewirkt, deren jeder eine Änderung  $\delta a$  hervorbringt. Jede Änderung  $\delta a$  möge eine Zeitdauer beanspruchen, die klein gegen die Umlaufzeiten des Systems auf der  $\varepsilon^*$ -Fläche sind; andererseits mögen die Zwischenzeiten zwischen den einzelnen Änderungen  $\delta a$  sehr groß gegen die Umlaufzeiten sein. Dann werden sich während eines Vorganges  $\delta a$  die  $q$  und  $p$  nicht wesentlich ändern; wohl aber wird die Energie  $\varepsilon$  nach (166) einen Zuwachs erfahren um  $\delta a \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial a}$  und das System auf eine höhere  $\varepsilon$ -Fläche befördern. Im ganzen wird also der Zuwachs  $\delta a$  mit einer Veränderung der Energie von  $\sum \delta a \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial a}$  verbunden sein.

Hier sind nun als Argumente der Funktion Phasen auf allen möglichen Energieflächen zu verstehen. Es wird aber unendlich kleiner Fehler zweiter Ordnung begangen werden, wenn jede Phase durch die ihr auf der ursprünglichen  $\varepsilon^*$ -Fläche entsprechende ersetzt wird. Da die Zeitabstände zwischen den einzelnen  $\delta a$  groß gegen die Umlaufzeiten sind, und nach jeder Änderung die Energiefläche viele Male durchlaufen wird, so kommen als Argumente  $\partial \varepsilon / \partial a$  alle möglichen Phasen in der Fläche  $\varepsilon = \varepsilon^*$  vor, jede nach Maßgabe ihre Häufigkeit in der Zeitgesamtheit. Man wird also setzen können:

$$\delta \varepsilon^* = \frac{\partial \varepsilon}{\partial a} \sum \delta a,$$

das ist aber

$$\delta \varepsilon^* = \frac{\partial \varepsilon}{\partial a} \delta a$$

oder<sup>1)</sup>

$$(172) \quad \frac{\partial \epsilon^*}{\partial a} = \frac{\partial \epsilon}{\partial a}.$$

Nunmehr folgt aus (168) und (171) und (170)

$$(173) \quad \frac{dV}{da} = 0.$$

Es ist also unmöglich, allein durch Veränderung des Mechanismus zu anderen Werten von  $V$  zu gelangen.

Für diese Betrachtung war es wesentlich, vorauszusetzen, daß auch bei veränderlicher Bahn des  $a$  der Variationsbereich der  $q$  und  $p$  derselbe ist, d. h. das zwischen den  $a$ ,  $q$  und  $p$  keine Verknüpfungen bestehen. Wäre eine solche Abhängigkeit vorhanden, so könnte es sein, daß die in der Entfernung  $\delta v = \frac{\partial \epsilon}{\partial a} / \frac{\partial \epsilon}{\partial v}$  innerhalb von  $\epsilon = \epsilon^*$  verlaufende Fläche Phasen enthielte, die für  $a = a^* + \delta a^*$  nicht mehr zulässig sind. Auch sieht man jetzt, wie nötig es ist, überall dort, wo in Wände eingeschlossenes Molekularsystem gegeben ist, die potentielle Energie zwischen Moleküle und Wand zu berücksichtigen. Z. B. könnte man im Falle der idealen Gase, wenn sie nicht berücksichtigt wird, gewöhnliche Cartesische Koordinaten einführen; ein Herabsinken des Stempels würde dann die  $\epsilon^*$ -Fläche im wesentlichen unverändert lassen, nur würde ein außerordentlich kleiner Bruchteil von ihr aufhören zulässig zu sein. Es wäre somit  $\partial V / \partial a = 0$ , was, da erfahrungsgemäß  $\partial \epsilon^* / \partial a \neq 0$  ist, nicht mit (173) u. (168) verträglich wäre. Der Widerspruch löst sich, sobald man eine, wenn auch bei jedem endlichen Eindringen unendlich werdende potentielle Energie annimmt. Übrigens wird dann an einigen Stellen der in (170) vorkommende Differentialquotient  $\partial \epsilon / \partial v$  unendlich werden. Am besten tut man in diesem Falle, sich der im vorigen Paragraphen eingeführten generalisierten Koordinaten zu bedienen.

Die Veränderungen, die uns hier beschäftigen, werden wie die in § 8 betrachteten, durch beeinflussende Systeme hervorgerufen. Indes ist unser ganzes Beweisverfahren wesentlich auf die Gleichung (166) gegründet: diese fordert, daß sich

1) Zu der ganzen Betrachtung vgl. J. W. Gibbs p. 153 (158) f.

die Energie des beeinflussenden Systems aus dem  $q$ ,  $p$  und  $a$  bestimmen läßt, ohne Rücksicht auf die Vorgeschichte (vgl. p. 544). Nun wird die äußere Koordinate  $a$  des beeinflussten Systems mit gewissen äußeren Koordinaten des beeinflussenden Systems zusammenhängen, eine Änderung im Mechanismus des beeinflussten Systems, daher mit einer Veränderung der den sichtbaren Koordinaten zukommenden Energieanteilen im beeinflussenden System, also mit mechanischer Arbeit. Andererseits kann während des Vorganges keine Energie in der in § 8 geschilderten Weise übertragen werden, da sonst die Gleichung (166) nicht gültig wäre. Physikalisch bedeutet das, daß die äußeren Systeme keine Wärmeenergie, sondern nur mechanische Energie verlieren, oder daß keine Wärme unmittelbar in das betrachtete System eindringt. Solche Vorgänge heißen *adiabatische* und man kann daher (173) so aussprechen: Bei *adiabatischen* Vorgängen bleibt die Größe  $V$  konstant.

## § 12. Reversible Vorgänge.

Der allgemeine thermisch-mechanische Vorgang läßt sich nach Einstein<sup>1)</sup> aus einem isopyknischen und adiabatischen zusammensetzen. Die Vermehrung  $d\epsilon^*$  der Energie wird gleich der Summe der von den äußeren Systemen gegebenen thermischen Energie  $dQ$  und der von ihnen abgegebenen mechanischen Energie  $-dA$  sein. Daher ist

$$d\epsilon^* = dQ - dA$$

oder

$$(174) \quad dQ = d\epsilon^* + dA.$$

Nun werden sowohl im Falle des adiabatischen als auch des isopyknischen Vorganges die Gleichungen gelten

$$(155) \quad \frac{dQ}{t} = d \ln V.$$

$$(176) \quad \int \frac{dQ}{t} = \ln V + \text{const.}$$

Im ersten Falle ist  $dQ = 0$  und unsere Behauptung in (173) enthalten. Im zweiten Falle  $dA = 0$  und unsere Behauptung

1) A. Einstein, I, p. 429 f.; II, p. 178 f.

eine Folge von (174) und (144).<sup>1)</sup> Wenn also der allgemeine mechanisch-thermische Prozeß sich aus adiabatischen und isopyknischen zusammensetzen läßt, so ist allgemein

$$(177) \quad \int \frac{dQ}{t} = \int \frac{ds^* + dA}{t} = S + \text{const.}$$

$$(178) \quad S = \ln V.^2)$$

Die Größe  $S = \ln V$  kann daher als Entropie bezeichnet werden.

Die adiabatische Beeinflussung eines Systems hat wegen der Umkehrbarkeit der mechanischen Gleichungen als reversibel zu gelten. Nach (173) bleibt bei ihr die Entropie erhalten. Eine isopyknische Zustandsänderung wird dann reversibel sein, wenn das beeinflussende System fast die gleiche Temperatur wie das beeinflusste besitzt. Nach (177) wird durch einen solchen Vorgang die Gesamtentropie nicht verändert. Daher kann man schließen: in einem abgeschlossenen System bleibt bei reversibeln Prozessen die Entropie erhalten.

### § 13. Irreversible Vorgänge.

Es seien zwei Systeme  $\Sigma_1$  und  $\Sigma_2$  gegeben von verschiedener Temperatur  $t_1', t_2'$ , denen die Energie  $\varepsilon_1', \varepsilon_2'$  und die Funktion  $V_1'$  und  $V_2'$  zukommen. Dann läßt sich ein von  $\varepsilon_1'$  und  $\varepsilon_2'$  verschiedenes Wertepaar  $\varepsilon_1'', \varepsilon_2''$  finden, für das gilt:

$$(179) \quad \varepsilon_1'' + \varepsilon_2'' = \varepsilon_1' + \varepsilon_2',$$

$$(180) \quad t_1(\varepsilon_1'') = t_2(\varepsilon_2'').$$

Nach (61), (63), (65) erteilt das Paar  $\varepsilon_1'', \varepsilon_2''$  unter allen 179 genügenden Paaren der Funktion  $V_1(\varepsilon_1) V_2(\varepsilon_2)$  ihren größten Wert. Also ist

$$(181) \quad V_1(\varepsilon_1'') V_2(\varepsilon_2'') > V_1(\varepsilon_1') V_2(\varepsilon_2').$$

Nach den Ausführungen von § 5 und (180) nehmen aber die Körper nach erfolgter Berührung die Energien  $\varepsilon_1''$  und  $\varepsilon_2''$  an. Bezeichnet also  $S'$  die Gesamtentropie vor,  $S''$  die Gesamtentropie nach der Berührung, so ist wegen (181) und (178)

$$(182) \quad S'' > S'.$$

Die Berührung zweier Körper verschiedener Temperatur führt zu einer Vermehrung der Entropie.

1) A. Einstein, II, p. 180.

2) J. W. Gibbs, Formel 485.

Daraus folgt aber, daß derartige Vorgänge irreversibel sind, und weil sie allein unter den rein thermischen Prozessen irreversibel sind, können wir weiter behaupten: bei irreversiblen thermischen Vorgängen vermehrt sich die Entropie.<sup>1)</sup>

Wenn wir zum Beweise benutzen, daß nach der Berührung der Zustand des Systempaares wahrscheinlicher als vorher war, so haben wir damit kein neues mechanisches Axiom eingeführt, sondern lediglich eine Folgerung aus dem Begriffe der Wahrscheinlichkeit bezogen. Von physikalischen Voraussetzungen liegt nur die bisher immer benutzte zugrunde, daß alle Phasen der  $\epsilon^*$ -Fläche immer wieder durchlaufen werden. Daß aber beim plötzlichen Unterbrechen zu einer zufälligen Zeit das Systempaar sich mit größter Wahrscheinlichkeit gerade in der wahrscheinlichsten Phase befindet, folgt aus einem Axiome, das vor aller Mechanik liegt und lediglich der Wahrscheinlichkeitsrechnung selbst angehört. Dabei ist von einer kontinuierlichen Änderung der Größe  $S = \ln V$  nicht die Rede. Ist doch in gewissem Sinne diese Funktion gar nicht für einen bestimmten Zeitpunkt definiert, sondern nur für Zeitintervalle, in denen die  $\epsilon^*$ -Fläche mehrfach durchlaufen werden kann. Bei einer Zirkulation nach der Berührung wird eine neue  $\epsilon^*$ -Fläche durchlaufen werden und  $\ln V_1 + \ln V_2$  einen Wert haben, der um ein Endliches größer ist als vorher.

Um den Begriff der Wahrscheinlichkeit schärfer zu präzisieren, könnten wir uns auch eine virtuelle Gesamtheit von  $\infty$  Systempaaren denken. Sie mögen vor der Berührung alle möglichen Lagen auf der Kurve  $f(\alpha)$  besitzen. Nach der Berührung und erfolgter Trennung wird dann die Mehrheit sich auf dem Gipfel der Kurve  $f(\alpha)$  befinden, mit anderen Worten: die Phase, welche in der Zeitgesamtheit des einzelnen Systempaares am wahrscheinlichsten ist, wird von der Majorität von ihnen angenommen werden. Nun besitzt aber nicht nur jede

1) Trotz der Umkehrbarkeit aller mechanischen Vorgänge ist es kein Widerspruch in einer mechanischen Theorie thermodynamisch von Irreversibilität zu sprechen. Dadurch, daß man zwei Systeme, die früher getrennt waren, vereinigt, erzeugt man künstlich einen niedrigeren Wert auf der Kurve  $V_1(s - \alpha) V_2(\alpha)$ , der sich in natürlichem Verlauf bei zwei dauernd verbundenen Systemen von selbst kaum jemals eingestellt hätte. Vgl. J. W. Gibbs, p. 150, 153. P. u. T. Ehrenfest, Mathematisch-naturwissenschaftl. Blätter Nr. 11 u. 12. 1906; Physikal. Zeitschr. p. 311 ff. 1907.

Phase des Systempaares innerhalb seiner Zeitgesamtheit eine Wahrscheinlichkeit, sondern auch die *Verteilung* der  $\mathfrak{N}$  Systempaare über die Phasen. Dabei wird der Wahrscheinlichkeitsbegriff in einem ganz bestimmten zuerst von Boltzmann gegebenen Sinne aufgefaßt und in durchaus anderer Weise als hier angewandt. Wenn man wie Einstein<sup>1)</sup> annimmt, daß wahrscheinlichere Verteilungen auf unwahrscheinlichere folgen, führt man damit eine besondere Annahme ein, die keinerlei Evidenz besitzt und durchaus des Beweises bedarf. Ein solcher ist allerdings von Gibbs<sup>2)</sup> gegeben worden und scheint mir trotz der dagegen erhobenen Einwände zutreffend.<sup>3)</sup>

Während nach der hier gewählten Darstellung die Entropie sich bei der Trennung unstetig ändern würde, führt jene Gibbssche Theorie zu einer kontinuierlichen Änderung der Entropie. Daß der Begriff der virtuellen Gesamtheit physikalisch zu rechtfertigen ist, wurde im § 5 gezeigt. Dagegen ist die auf sie gegründete Entropiedefinition mit einer anderen Schwierigkeit verbunden. Um die charakteristische Eigenschaft (Formel (177)) des so aufgestellten Entropieausdruckes nachzuweisen, muß man als Temperatur den Modul einer kanonischen Gesamtheit definieren. Eine solche dürfte aber keine physikalische Bedeutung besitzen. Daher scheint mir wenigstens bis jetzt die hier gegebene ebenfalls von Gibbs herrührende und von der Einsteinschen nur unwesentlich abweichende Entropiedefinition vorzuziehen.

Heidelberg, den 24. Mai.

1) A. Einstein, II, p. 184. Außerdem erschwert die Benutzung der kanonischen Gesamtheiten die physikalische Auffassung. — Im anderen Sinne, nämlich so wie hier, wird die Wahrscheinlichkeitsrechnung in einer zweiten Ableitung von Einstein gebraucht. III, p. 326.

2) J. W. Gibbs, p. 150. (p. 153).

3) E. Zermelo, Jahresberichte der deutschen Mathematiker-Vereinigung 15. p. 238. 1906. T. u. P. Ehrenfest, Wiener Ber. 115. 1906.

(Eingegangen 25. Mai 1910.)



5. *Fluoreszenz und Bandenspektra des  
Sauerstoffs;  
von W. Steubing.*

(Aachener Habilitationsschrift.)

(Hierzu Taf. III.)

Einleitung.

Unsere heutige Kenntniss über das Wesen der Bandenspektra ist im Vergleich mit derjenigen der Linien eine recht lückenhafte zu nennen, was sich nur teilweise durch das geringe bisher vorliegende Beobachtungsmaterial erklärt und schon darin zum Ausdrucke kommt, daß es eine scharf umschriebene Definition für Bandenspektrum nicht gibt. So wird beispielsweise das zweite oder Viellinienspektrum des Wasserstoffs im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Serienspektrum als Bandenspektrum bezeichnet, obwohl sich bis heute weder in den Wellenlängen noch den Intensitäten der zahlreichen Linien irgend eine Gesetzmäßigkeit nachweisen ließ.

Von derartigen Spektren soll im folgenden ganz abgesehen werden, vielmehr sollen nur solche betrachtet werden, die in ihrem Bau und ihrer spektralen Lage bestimmte Gesetzmäßigkeiten zeigen und charakteristische Kennzeichen für die einzelnen Elemente oder ihre Verbindungen haben. Darin liegt die Bedeutung der Bandenspektra, daß wir hoffen dürfen, mit ihrer Erkenntnis weitere Einblicke zu gewinnen in den Bau der Atome der einzelnen Elemente, in den Mechanismus beim Eingehen chemischer Verbindungen u. a.

Dies ist natürlich nur möglich durch Schaffung geeigneten Versuchsmaterials und durch seine Verwertung auf Grund eines einheitlichen theoretischen Gesichtspunktes. Darum kann es bei der folgenden Untersuchung der Bandenspektra des Sauerstoffes nicht Zweck sein, eine besondere Präzisionsmessung von Bandenlinien zu liefern, sondern nur soweit als dies zur Er-

kenntnis der Struktur der einzelnen Banden und ihrer Entstehungsbedingungen nötig ist.

Da nach obigem selbst der Begriff „Bandenspektrum“ nicht eindeutig ist, empfiehlt es sich, eine allgemeine Definition zu geben, wodurch der Verlauf der Bande, die Abschattierung gegeben ist. — Wenn, wie beim Stickstoff, dem typischen Beispiel eines Bandenspektrums, die Intensität von einem einseitig scharf begrenzten Maximum nach einer Richtung allmählich abklingt und in derselben Richtung die Abstände der einzelnen Linien systematisch wachsen, können Zweifel nicht auftreten. Anders, wenn der Intensitätsabfall umgekehrt erscheint wie die Abstandsänderung der Linien, und überhaupt eine einfache Regelmäßigkeit in der Linienanordnung nicht hervortritt. Da es bisher nicht möglich gewesen ist, allgemeingültige Gesetze für die Linienverteilung besonders in kompliziert gebauten Banden aufzufinden, ist der Intensitätsverlauf als einziges Merkmal für die Abschattierungsrichtung einer Bande anzusehen. Dies gilt insbesondere für die „kontinuierlichen“ Banden, d. h. die verwaschenen in der Intensität nach bestimmter Richtung abklingenden Bänder, die in absorbierenden und fluoreszierenden Flüssigkeiten festgestellt worden sind. Es soll also für diese Abschattierungsrichtung maßgebend sein, nach welcher Seite bei verlängerten Expositionen oder gesteigerter Gesamtintensität die Bande wächst bzw. ihre Linienzahl zunimmt, nicht aber, nach welcher Seite die Abstände einzelner Linien oder Gruppen mehr oder weniger regelmäßig wachsen. Es bedarf einer derartigen Festsetzung wegen der recht komplizierten „negativen“ Sauerstoffbanden.

Bei Betrachtung der einzelnen Bandenspektren sowohl in Emission wie in Absorption sind zwei Hauptarten zu unterscheiden, solche, die nach längeren Wellen scharf begrenzt und nach Violett abschattiert sind, im folgenden stets als „langwellige“ Banden bezeichnet, und solche, die nach Violett scharf begrenzt sind und nach Rot verlaufen: „kurzwellige“.<sup>1)</sup> Die beiden Arten sind seit den Anfängen der Spektralanalyse bekannt, doch fehlte es an jedem Anhaltspunkt, warum ein

1) Diese Bezeichnungen sind von Hrn. Stark eingeführt und hier übernommen worden. J. Stark, Physik. Zeitschr. 9. p. 85 u. p. 889. 1908.

Körper langwellige, ein anderer kurzwellige oder gar beide Arten Banden besaß. Ebenso fehlte es an jeder Erklärung über die merkwürdigen Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten, die zwischen Emission und Absorption von Licht in Banden einerseits und zwischen Fluoreszenz andererseits bestehen, wie dies mit Sicherheit aus den bisher bekannten Untersuchungen fluoreszierender Dämpfe hervorgeht. So zeigt sich in allen Fällen bei Natrium-<sup>1)</sup>, Kalium-<sup>1)</sup> und Quecksilberdampf<sup>1) 2)</sup>, daß beim Fluoreszieren ein Bandenspektrum auftritt. Eine Erklärung hierfür, sowie allgemein eine Theorie der Bandenspektren verdanken wir Hrn. Stark.

Nach dieser Theorie<sup>3)</sup> werden als Emissionszentren der Bandenspektren die negativen Valenzelektronen angesehen, die unter der Einwirkung äußerer Kräfte von ihrem positiven Atomkern abgelöst werden können und bei ihrer Wiedervereinigung mit letzterem das ihnen zugehörige Bandenspektrum emittieren, dessen spektrale Lage von der Größe ihrer Bindungsenergie abhängt. Dabei ist hier unter einem vollständigen Bandenspektrum ein solches zu verstehen, das aus einem kurzwelligen und einem genetisch gekoppelten langwelligen besteht.

Es lassen sich aus den chemischen Eigenschaften der verschiedenen Atome gewisse Rückschlüsse ziehen für die ihren Valenzelektronen zukommenden Bandenspektren. Diese theoretisch zu folgernden Beziehungen ließen sich beim einatomigen Quecksilberdampf in einfacher Weise bestätigen.<sup>4)</sup> Beim chemisch komplizierteren Sauerstoff gestaltete sich der quantitative Vergleich schwieriger. Welche Konsequenzen sich für die Bandenspektren des Sauerstoffes aus Theorie und seinen chemischen Eigenschaften ergeben, soll am Schluß der Arbeit betrachtet werden.

Seit Beginn der spektralanalytischen Beobachtungen ist der Sauerstoff wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, einmal, da er zu den chemisch wichtigsten und weit

1) R. W. Wood, Physik. Zeitschr. 6. p. 903. 1905; 7. p. 105. 1906; Phil. Mag. 10. p. 513. 1905; 12. p. 499. 1906; Physik. Zeitschr. 10. p. 425 u. 466. 1909.

2) W. Steubing, Physik. Zeitschr. 10. p. 787. 1909.

3) J. Stark, l. c.; ferner Jahrb. d. Radioakt. 6. p. 12 u. 168. 1909.

4) W. Steubing, l. c.

verbreiteten Gasen gehört, zweitens, da kaum ein anderes Element einen derartigen Reichtum an verschiedenen Spektren besitzt, die sich über das sichtbare Gebiet hinaus ins Ultraviolett und Ultrarot erstrecken.

Besonders Schuster<sup>1)</sup>, Deslandres<sup>2)</sup>, Wüllner<sup>3)</sup>, Ångström<sup>4)</sup>, Paalzow und Vogel<sup>5)</sup> haben sich mit den Bedingungen beschäftigt, unter denen die verschiedenen Linien- und Bandenspektren des Sauerstoffes auftreten, und haben, soweit es mit ihren Hilfsmitteln möglich war, ihre spektrale Ausdehnung und Lage fixiert. Trotzdem sind auch heute noch die verschiedenen Autoren geteilter Meinung, ob einzelne Bandenspektren dem Sauerstoff selbst oder seinen Verbindungen zuzuschreiben sind. Das erklärt sich zum Teil durch die experimentellen Schwierigkeiten, die, wie schon Schuster hervorhebt, beim Sauerstoff erheblich größer sind als bei den meisten anderen Elementen, zum Teil dadurch, daß der Sauerstoff in chemischer Beziehung durch seine verschiedenen Modifikationen, seine Affinität und die große Zahl seiner Verbindungen eine Erkenntnis von Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhängen der einzelnen Spektren sehr erschwert.

Arbeiten aus neuester Zeit und über die Grenzen des sichtbaren Spektrums hinaus liegen verhältnismäßig wenig vor. Doch verdanken wir wesentliche Fortschritte den grundlegenden Arbeiten von Schumann<sup>6)</sup> und Lyman<sup>7)</sup> über Emission und Absorption des Sauerstoffes im äußersten Ultraviolett. Beide Forscher betonen die Schwierigkeit dieser Untersuchungen, mit der sie in noch weit höherem Grade zu kämpfen hatten als im sichtbaren Spektrum, Schwierigkeiten, die sich zum Teil nicht überwinden ließen und die Erkennung von Details unmöglich machten. Die Untersuchung dieses Spektralgebietes gewinnt aber dadurch besonderes Interesse, weil, wie im fol-

1) A. Schuster, Phil. Trans. 170. p. 37. 1879.

2) H. Deslandres, Ann. chim. phys. (6) 15. p. 5. 1888.

3) A. Wüllner, Pogg. Ann. 135. p. 515. 1868; 137. p. 350. 1869; 144. p. 481. 1871; 147. p. 327. 1872; Wied. Ann. 8. p. 253. 1879.

4) K. Ångström, Pogg. Ann. 94. p. 141. 1855.

5) A. Paalzow u. H. W. Vogel, Wied. Ann. 13. p. 336. 1881.

6) V. Schumann, Smithsonian Contributions to Knowledge. 1903.

7) Th. Lyman, Astrophys. Journ. 27. (2) p. 87. 1908.

genden ausgeführt werden soll, der Sauerstoff im äußersten Ultraviolett fluoresziert.

Von den drei verschiedenen, dem Sauerstoff angehörenden Bandenspektren in Emission ist bisher nur eines genauer bekannt, in der Literatur meist als ultraviolette „Wasserdampfbanden“ bezeichnet. Weiterhin soll ausgeführt werden, warum es hier dem reinen Sauerstoff zugeschrieben wird.

Die von Rot bis Grün gelb liegenden „negativen“ Banden, d. h. stark im negativen Glimmlicht hervortretenden Banden sind zuerst von Schuster<sup>1)</sup> und Wüllner<sup>2)</sup> beobachtet und okulariter ausgemessen worden. Neuerdings hat dann Hr. Stark<sup>3)</sup> die Banden photographisch aufgenommen und die Kanten der Banden und ihre relativen Intensitäten bestimmt, sie aber nicht genauer ausgemessen, da hierzu größere Dispersion erforderlich war.

#### Negative Banden.

Um gute Auflösung der negativen Banden zu erhalten, wurde es nötig, neue Aufnahmen mit großer Dispersion zu machen. Anfängliche Versuche mit einem großen Rowland'schen Plangitter scheiterten an der Lichtschwäche des Gitters, das seine maximale Intensität in der zweiten Ordnung hatte, dabei aber außerordentlich viele Geister zeigte. Da selbst nach sieben- bis achtstündigen Expositionen nur eben die stärksten Linien erhalten wurden, mußte auf Gitteraufnahmen verzichtet werden. In der Folge wurden zwei sehr lichtstarke Prismen benutzt, die auf dem großen Hrn. Stark von der Akademie der Wissenschaften in Berlin zur Verfügung gestellten Spektrographen montiert wurden. Das eine gradsichtige Prisma gehörte zu dem Apparat und wurde mit einem 60° Prisma aus Flintglas kombiniert, da mit ersterem allein die Dispersion nicht ausreichte. Bei dieser Anordnung stieg die Dispersion im Mittel auf 3,6 A.E. pro  $\frac{1}{10}$  mm zwischen  $\lambda$  6700 und  $\lambda$  5000 A.-E.

1) A. Schuster, l. c.

2) A. Wüllner, l. c.

3) J. Stark, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 28. p. 454. 1908 und Ann. d. Phys. 26. p. 818. 1908.

Ein Übelstand bei den Aufnahmen lag darin, daß einmal die Intensität der Banden überhaupt nicht groß ist, zweitens, daß sie im photographisch sehr wenig wirksamen Teil des Spektrums liegen. Es mußte daher mit sensibilisierten Platten gearbeitet werden. Benutzt wurden solche von Wratten und Wrainright, die bis ins äußerste Rot empfindlich sind. Die Entwicklung geschah mit Rodinal 1:12. Die Expositionszeit betrug sechs bis sieben Stunden.

Das Spektrum wurde von einer Röhre mit gleichmäßigem Querschnitt von 5 cm geliefert, welche scheibenförmige Elektroden besaß. Bei den Aufnahmen stand die Röhre unmittelbar vor dem Apparat, so daß der intensivste Teil der negativen Glimmschicht sein Licht auf den Spalt des Spektographen warf. Den Betriebsstrom für die Röhre lieferte eine Hochspannungsdynamomaschine von 3000 Volt Spannung; die entnommene Stromstärke betrug 25 bis 30 Milliamp., da die Röhre einen stärkeren Strom dauernd nicht ertrug. Zum Evakuieren diente eine Quecksilbergaedepumpe, deren Vorvakuum von einer rotierenden Ölkapselpumpe erzeugt wurde.

Als Gasfüllung konnte bei diesen Aufnahmen im sichtbaren Spektrum, im Gegensatz zu den ultraviolettten, die besondere Reinheit des Gases verlangten, käuflicher komprimierter Bombensauerstoff benutzt werden, der nur geringe Mengen Stickstoff als Verunreinigungen aufwies. Dieser Stickstoff schadete nichts, da bei dem in Betracht kommenden Spektralbezirk keine stärkeren Linien oder Banden des Stickstoffs auftraten, wie durch okulare Beobachtung festgestellt wurde. Es zeigten sich auch auf der Platte keine Stickstofflinien in dem untersuchten Gebiete.

Vor Beginn der Exposition wurde die Röhre unter Stromdurchgang bei häufigem Durchspülen mit Sauerstoff mehrere Stunden betrieben, um die Verunreinigungen von Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen usw. zu oxydieren und zu entfernen. Während der Aufnahmen, bei denen sich starke Selbstevakuierung der Röhre geltend machte, wurde alle drei bis fünf Minuten abgepumpt und frisches Gas eingelassen. Der Kathodendunkelraum variierte von 1 bis 2,5 cm. Die beifolgende vergrößerte Fig. I auf Taf. III gibt ein Bild der vier Hauptbanden, wie es nach einer mehr als sechsständigen Aufnahme erhalten wurde.

Wie zu ersehen, besteht jede Bande aus einem starken nach Rot zu liegenden und nach Rot scharf begrenzten Teil sehr kräftiger Linien an Zahl etwa 10, dem sich ein zweiter anschließt, bestehend aus zahlreichen wesentlich schwächeren Linien. Am besten ist dies zu erkennen bei Bande II von 2 6092 bis 5783. Bei noch stärkerer Dispersion dürften die starken Linien der Hauptbanden als Dupletts erscheinen, wenigstens sind in der am weitesten nach Violett liegenden Bande, bei der die Dispersion am größten ist, verschiedene der kräftigen Linien als Dupletts erkennbar (vgl. Tab. p. 560ff.). Eine genaue Trennung der einzelnen Linien ist besonders im intensivsten Teil der Banden, wo die Linien ziemlich verwaschen erscheinen, bei dieser Dispersion schwer durchführbar, zumal hier auch schon einzelne schwache der Nebenbande zugehörige Linien zwischengelagert erscheinen. Im großen und ganzen scheinen die kräftigen Linien der Hauptbanden nach Violett zu zusammenzurücken (in der Fig. I auf Taf. III am besten bei Bande IV erkennbar), doch fehlt eine erkennbare Gesetzmäßigkeit. Ganz unregelmäßig scheint der Bau der Nebenbande, die sich bei allen vier Banden findet. Da ihre Intensität bei I, III und IV verhältnismäßig rascher abklingt wie bei II, ist sie bislang in der Literatur nicht aufgeführt, während die Nebenbande bei II schon von Wüllner<sup>1)</sup> als gesonderte Bande erwähnt ist.

Nach unserer früher gegebenen Definition haben wir es hier jedenfalls mit einem von Rot nach Violett abgeschattierten Bandenspektrum von ziemlich kompliziertem Bau zu tun.

Die genauesten bisher bekannten Wellenlängenangaben über die negativen Banden stammen von Schuster.<sup>2)</sup> Er hat bei direkter Beobachtung die Kanten der Banden II (a und b), IIIa und IVa gemessen und von den beiden letzteren eine Reihe Linien. Bande I hat er wahrgenommen, aber infolge ihrer geringen Intensität nicht messen können. Ungefähr gleichzeitig hat die Kanten derselben Banden Wüllner gemessen. Schuster hat von den unten aufgeführten 24 Linien der Bande III 12 und von den 24 Linien der Bande IV 13 gefunden. Die Linien sind, soweit sie sich identifizieren ließen,

1) A. Wüllner, l. c.

2) A. Schuster, l. c.



mit Sternchen markiert. Die Kanten der einzelnen Banden sind nach Schuster:

## I. ?

IIa. 6010 bis 5960 A.-E.

b. 5900 „ 5840 „

III. 5630 „ 5553 „

IV. 5292 „ 5205 „

In der folgenden Tabelle sind die Wellenlängen der Bandenlinien und ihre Intensitäten wiedergegeben. Die Wellenlängenbestimmung geschah durch graphische Interpolation zwischen bekannten Helium- und Sauerstofflinien, die Intensitäten sind in willkürlichen Einheiten (Teilstriche des Photometerkeils) angegeben und mit dem Hartmannschen<sup>1)</sup> Mikrophotometer gemessen.

Tabelle.

	Wellenlänge	Intensität	Bemerkungen
Bande Ia u. b.	6425	59	
λ 6425 bis 6301 A.E.	6411	68	
	6400	73	
	6389	76	
a	6378	74	
	6368	79	
	6363	75	weil verwaschen, unsicher
	6351	68	
	6364	59	
	6340	52	starker Intensitätsabfall
	6335	50	„ „
	6327	48	„ „
	6320	45	„ „
	6311	48	„ „
	6301	41	„ „

1) J. Hartmann, Zeitschr. f. Instrumentenk. 19. p. 97. 1899.



Tabelle (Fortsetzung).

	Wellen- länge	Inten- sität	Bemerkungen
Bande IIa u. b. 16032 bis 5783 A.-E.	6032	54	
	6024	62	
	6009	67	
	5997	69	
	{ 5989	{ 66	noch eben in zwei Linien trennbar
	{ 5984	{ 70	
	5977	78	
	5968	66	
	5962	65	
	5957	59	
	5952	51	
	5947	49	
	5940	49	
	5933	47	
	5925	49	
	5914	50	
	5905	48	
	5895	50	
	5890	49	
	5888	55	
	5872	53	unscharf, Messung unsicher
	5861	52	
	5853	50	
	5844	47	
	5836	51	
	5830	46	
	5783	37	sehrschwach, ob dazu gehörig?!
Bande IIIa u. b. 15646 bis 5500 A.-E.	5646	36	
	5638	71	
	5629*	77	
	5622	78	beinahe wie eine Linie
	5619*	78	
	5610*	85	
	5605	78	unsicher
	5601*	85	
	5592*	85	
	5586*	80	
	5582	78	

Tabelle (Fortsetzung).

	Wellen- länge	Inten- sität	Bemerkungen
Bande IIIa u. b. 15646 bis 5500 A.-E.	5577*	70	
	5572*	69	
	5566*	63	
	5557*	59	verwaschen, event. doppelt
	5550*	55	
	5544	48	beinahe wie eine Linie
	5541	46	
	5537	42	
	5532	41	
	5524	39	
	5516	39	
	5507	37	ganz schwach, unsicher!
	5500	38	
Bande IVa u. b. 15296 bis 5196 A.-E.	5296*	51	
	5287*	54	
	5281	58	Duplett
	5278*	54	
	5272	67	verwaschen, event. zwei Linien
	5267*	70	Duplett
	5263*	66	
	5260	70	Duplett
	a 5256*	75	
	5250*	70	verwaschen, event. zwei Linien
	5244	64	Duplett (?)
	5241*	71	
	5239	57	unsicher, schwach
	5235	72	
	5231*	62	
	5227*	55	
	5220	50	
	5221	46	
	5218*	46	
	5214*	41	
	5210	38	
	5206*	39	
	5201	37	
	5196	37	

Ob  
die Abs  
sei es i  
die mit  
das ges  
achtet  
Angabe  
des Sau  
Sin  
wegen  
erhalter  
äußerst  
Gr  
der ers  
spektro  
unterha  
violette  
landre  
biete g  
Neue L  
mit der  
kontinu  
sivste  
„Die B  
keiten  
samkei  
gleich  
wahrne  
heraus  
N  
Absorp  
zum I  
1)  
J. Jan  
Phil. M  
2)  
3)

Obgleich es nicht an eingehenden Untersuchungen über die Absorption des Sauerstoffes im sichtbaren Spektrum fehlt<sup>1)</sup>, sei es in der Atmosphäre, sei es in bis 60 m langen Röhren, die mit komprimiertem Sauerstoff gefüllt wurden, so scheint das geschilderte Bandenspektrum in Absorption nicht beobachtet zu sein. Doch sind die in der Literatur gemachten Angaben der verschiedenen Beobachter über die Absorption des Sauerstoffes im fraglichen Gebiete nicht übereinstimmend.

#### Zweites ultraviolette Bandenspektrum.

Sind schon die negativen Banden im sichtbaren Spektrum wegen ihrer geringen photographischen Wirksamkeit schwer zu erhalten, so gilt dies in noch höherem Grade von den im äußersten Ultraviolett liegenden.

Grundlegend sind hier die Arbeiten Schumanns.<sup>2)</sup> Er war der erste, der mit Hilfe des von ihm konstruierten Flußspat-spektrographen die Emission und Absorption des Sauerstoffes unterhalb  $\lambda = 2000$  A.-E. verfolgte. Vor ihm hat das ultraviolette Sauerstoffspektrum bis  $\lambda 2000$  A.-E. eingehend Deslandres<sup>3)</sup> untersucht und einige wenige Linien in diesem Gebiete gefunden. Auffällig ist ihre geringe Zahl im Ultraviolett. Neue Linien zu finden, gelang auch Schumann beim Arbeiten mit dem Vakuumspektrographen nicht, wohl aber fand er „drei kontinuierliche Maxima, von denen das brechbarste das intensivste ist“; letzteres lag bei  $185 \mu\mu$ . Er schreibt darüber: „Die Beobachtung dieser Maxima ist mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft, infolge ihrer geringen photographischen Wirksamkeit und weil die Banden des Kohlenoxyds mit ihnen zugleich erscheinen. Von Linien waren nur Spuren nahe  $185$  wahrnehmbar, brechbarere Strahlen über  $185$  ließen sich nicht herausholen.“

Nach seinen eigenen Absorptionsmessungen, welche völlige Absorption unterhalb  $185 \mu\mu$  ergaben und um  $185$  eine Reihe zum Rot abgeschatteter Absorptionslinien zeigten, vermutet

1) Besonders: L. E. Jewell, *Astron. u. Astrophys.* 12. p. 563. 1898; J. Janssen, *Compt. rend.* 101. 1885 u. a.; G. D. Liveing u. J. Dewar, *Phil. Mag.* 26. p. 286. 1888; P. Baccéi, *Nuov. Cim.* 9. p. 177. 1899.

2) V. Schumann, l. c.

3) H. Deslandres, l. c.

Schumann, daß durch die enorme Absorption des Sauerstoffes alles kurzwellige Licht zwischen Kapillare und Spalt des Apparates vernichtet werde. Zu demselben Schluß führen die ebenfalls ausgezeichneten durch photographische Reproduktionen erläuterten Arbeiten Lymans<sup>1)</sup>, der die Absorption des Sauerstoffes bis  $\lambda$  1300 A.-E. sicher verfolgen konnte und feststellte, daß sie ihr Maximum zwischen 1500 und 1400 A.-E. hatte. Er fand ferner, daß bei Zunahme des Druckes von 0,02 mm Quecksilber bis 760 mm die Absorption in unsymmetrischer Weise wuchs, entsprechend einer nach längeren Wellen verlaufenden Bande.

Dieser Befund Lymans sowie die oben angeführten Resultate Schumanns machten es wahrscheinlich, daß der Sauerstoff in diesem Gebiete ein von kürzeren nach längeren Wellen abgeschattiertes Bandenspektrum in Emission besäße, das mit dem Lymanschen Absorptionsband identisch sei.

Es ist interessant, daß die oben erwähnten Resultate Schumanns im Verein mit der Beobachtung Lenards<sup>2)</sup>, daß der Sauerstoff durch äußerst ultraviolettes Licht ionisiert werde, Hrn. Stark<sup>3)</sup> schon vor zwei Jahren zur Vermutung brachten, daß der Sauerstoff ein Fluoreszenzspektrum im äußersten Ultraviolett besäße.

Ein derartiges Fluoreszenzspektrum, bestehend aus einer Reihe „kurzwelliger“ Banden von verhältnismäßig einfachem Bau, wurde gelegentlich einer früheren Untersuchung<sup>4)</sup> über Emission des Quecksilbers im Ultraviolett aufgefunden, unter Umständen, die nur den Sauerstoff als Träger in Betracht kommen ließen. Um Sicherheit darüber zu erhalten, galt es, dieselbe Bande im direkten Sauerstoffspektrum nachzuweisen, sei es an der positiven Säule, sei es an der negativen Glimmschicht bzw. in beiden.

Zur photographischen Aufnahme stand mir ein recht lichtstarker Quarzspektrograph<sup>5)</sup> zur Verfügung, der auf äußerstes Ultraviolett eingestellt war, d. h. für größte Lichtstärke und

1) Th. Lyman, l. c.

2) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 1. p. 486; 3. p. 293. 1900.

3) J. Stark, Phys. Zeitschr. 9. 356. 1908.

4) W. Steubing, l. c.

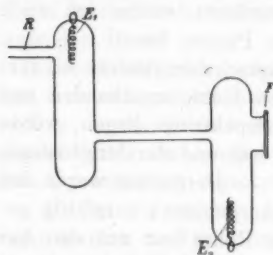
5) O. Reichenheim, Zeitschr. f. Instrumentenk. 28. p. 340. 1908.

Schärfe unterhalb  $\lambda 2000$ . Der Quarzspektrograph hat in diesem Gebiet zwar infolge der sich schon erheblich geltend machenden Absorption im Quarz selbst große Nachteile, andererseits besitzt er in diesem Gebiet eine sehr große Dispersion — im Mittel 1 A.-E. pro  $\frac{1}{10}$  mm zwischen  $\lambda 1825$  und  $1925$  A.-E. bei der gewählten Einstellung. — Nur unter diesen Umständen war eine Auflösung der Banden zu erwarten und ein Vergleich möglich mit den Fluoreszenzbanden, die mit demselben Apparat in dieser Einstellung aufgenommen waren. — Zu den Aufnahmen im äußersten Ultraviolett stellte ich nach Schumanns Verfahren gelatinearme Platten her.

Da nach Schumann die Hauptschwierigkeiten in dem Auftreten der störenden sogenannten Kohlenoxydbanden und der geringen Intensität des Sauerstoffspektrums liegen, wurde auf große Reinheit des Sauerstoffs während der langfristigen Expositionen großes Gewicht gelegt. — Hergestellt wurde der Sauerstoff elektrolytisch, über Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet und kam auf dem Weg zur Röhre nur mit den unvermeidlichen Hahnfetten in Berührung. — Vor den eigentlichen Aufnahmen wurde die Röhre mit möglichst kräftigem Strom unter beständigem Durchleiten und Abpumpen von Sauerstoff stundenlang betrieben und das sichtbare Spektrum mit dem Auge kontrolliert, bis sich keine Spuren fremder Gase, vor allem auch Wasserstoff, mehr zeigten und der Sauerstoff auch im Glimmlicht die ihm eigene etwas grünliche Färbung beibehielt. — Während der eigentlichen zwischen 3 und 10 Stunden dauernden Aufnahmen wurde auf Reinhaltung des Gases geachtet. Zwei verschiedene Röhrenformen kamen zur Verwendung von der aus Fig. 1 und 2 ersichtlichen Form. Erstere (1) ermöglichte es, hauptsächlich das Licht von der positiven Säule aufzunehmen, bei letzterer (2) fiel besonders das Licht von der negativen Glimmschicht auf den Spalt des Apparates.

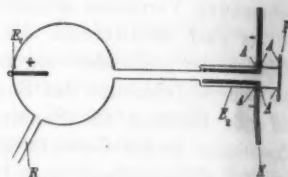
In Fig. 1 trat das Licht der positiven Säule, die durch das ca. 1 mm weite Mittelrohr lief, an dem Ansatzrohr durch das Fenster *F* aus und fiel direkt auf den Spalt des Apparates. Die spiralförmigen Elektroden bestanden aus Aluminiumdraht, das Rohr *R* stand mit der Luftpumpe usw. in Verbindung. Röhre 2 trug als Kathode eine zylindrische Elektrode aus

Aluminium (Länge ca. 3 cm), um eine möglichst ausgedehnte negative Glimmschicht zu bekommen, deren Licht aus dem Ansatzrohr durch die Platte *F* auf den Apparat fiel. An die zylindrische Elektrode war, wie durch die Zeichnung ersichtlich, eine Kupferscheibe aufgenietet, um geeignete Kühlung für die Kittungen bei *A* zu ermöglichen. Die Kupferscheibe tauchte mit ihrem unteren Teile in Kohlensäureschnee. Die andere Elektrode bestand wieder aus Aluminiumdraht. Durch *R* kommunizierte die Röhre mit der Pumpenanordnung. Als



*E*<sub>1</sub> u. *E*<sub>2</sub> Aluminiumelektroden.  
*F* Flußspatfenster.  
*R* Verbindungsrohr zur Luftpumpe.

Fig. 1.



*E*<sub>1</sub> Aluminiumanode.  
*E*<sub>2</sub> Aluminiumkathode (zylindrisch).  
*A* Kittungen.  
*K* Kupferscheibe zur Kühlung.  
*F* Fenster.  
*R* Verbindungsrohr zur Luftpumpe.

Fig. 2.

Verschluf fenster dienten anfangs Platten aus Flußspat, doch zeigten sie gegenüber einer später benutzten Quarzplatte (flaches Brillenglas aus Bergkristall) keine Vorteile, da die Absorption im Fenster gegenüber der Absorption im Aufnahmeapparat nicht sehr ins Gewicht fällt. — Gekittet wurden die Fenster mit Siegelack. — Betrieben wurden beide Röhren mit einem Induktorium mittlerer Größe.

Ein besonderer Vorzug der einen oder anderen Röhrenart war nicht zu bemerken. Erhalten wurde das Spektrum in beiden Röhren bei günstigem Gasdruck. Dieser betrug ca. 1 bis 0,1 mm Quecksilber. Schumann hat seine Photogramme nur an der positiven Säule bei 10–16 mm Druck erhalten, bei niedrigeren Drucken zeigten sich bei ihm die sogenannten Kohlenoxydbanden so kräftig, daß sie das Sauerstoffspektrum verbargen. Bei den von Schumann angewandten Drucken

war die Intensität für die Aufnahmen im Quarzspektrograph zu gering, wie die Versuche zeigten, um selbst bei achtstündigen Expositionen brauchbare Aufnahmen zu erhalten. Dafür traten aber bei den niedrigen Drucken, wie weiterhin ausgeführt ist, die störenden Banden nicht so stark hervor, daß sie das Sauerstoffspektrum verbargen.

Trotz sehr zahlreicher Aufnahmen gelang es, nur einige wenige brauchbare Photogramme des Sauerstoffspektrums bei 185  $\mu$ m zu erhalten. Der Grund lag zum großen Teil darin, daß die Fenster nach geraumer Zeit einen Belag bekamen, der mit bloßem Auge kaum wahrzunehmen, das kurzwelligste Licht stark absorbierte, ein Hindernis, das auch Schumann viel zu schaffen gemacht hat. — Ebenso ist es mir trotz aller Bemühungen nicht gelungen, die Schumann so lästigen sogenannten Kohlenoxydbanden ganz zu unterdrücken. Hierbei zeigte sich jedoch der Vorteil der großen Dispersion des Quarzgegenüber dem Flußspatspektrographen. Da die sogenannten Kohlenoxydbanden nicht breit sind, auch nach dem mehrwöchentlichen starken Betrieb der Röhren bei den letzten Aufnahmen weniger kräftig auftraten und nicht mit den Sauerstoffbanden koinzidieren, deckten sie letztere nicht zu und gestatteten, die Wellenlängen der Kanten genau zu messen. Durch diese Messungen ließ sich feststellen, daß dieses Sauerstoffspektrum mit den Fluoreszenzbanden identisch ist. Es ließen sich so messen die Kanten der Banden, die weiterhin in der Tabelle mit I, II und III bezeichnet sind. IV und V deckten sich größtenteils mit den sogenannten Kohlenoxydbanden und waren nicht zu verfolgen.

Die einzelnen Linien in den Banden waren mit dem Auge eben noch erkennbar, aber nicht zur Ausmessung verwertbar. Die Unschärfe der Linien erklärt sich durch die große Dispersion und die langen Expositionszeiten, in denen sich die Temperatur nicht so konstant halten ließ, wie es zur Erzielung scharfer Bilder der enggelagerten Linien erforderlich gewesen wäre. Außerdem weisen die benutzten Platten ein ziemlich grobes Korn auf.

Bei Bande I ließ sich erkennen, daß sich das Spektrum nach kürzeren Wellen noch weiter erstreckt, doch setzt Quarz- und Luft(-Sauerstoff)absorption weiterem Vordringen ein Ziel.

Bei dieser Gelegenheit sei eines Einwandes gedacht, den man gegen die vorstehenden Versuche erheben könnte. — Bei letzteren ist es ein unvermeidlicher Übelstand, daß zwischen Spektralröhre und Spalt sich Luftsauerstoff, mit dem auch der Apparat gefüllt ist, befindet. Es wäre nun möglich, daß ein so photographiertes, mit obigen Fluoreszenzbanden identisches Spektrum nicht in der Spektralröhre selbst erzeugt worden wäre, sondern von Fluoreszenz der Luftschicht vor dem Fenster der Röhre herrührte, die durch das Eigenlicht der Spektralröhre angeregt wäre. Demgegenüber sei bemerkt, daß die Intensitätsverteilung der so photographierten Banden eine wesentlich andere war wie in den Fluoreszenzbanden bei Anregung mit der Quecksilberlampe; ferner ist darauf hinzuweisen, daß Schumann seine „drei kontinuierlichen Maxima“ in Emission mittels des Vakuumspektrographen feststellte, wo also jede fluoreszierende Sauerstoffschicht ausgeschaltet war.

Die Struktur der Banden messend zu verfolgen, auch die nach längeren Wellen liegenden zu bestimmen, wurde durch die Fluoreszenzaufnahmen ermöglicht. Die weiterhin folgende Figur gibt ein Bild dieser Banden, wie es bei der Erregung mit dem Quecksilberlichtbogen erhalten wurde.

Die hier benutzte Art der Fluoreszenzbeobachtung weicht von der gewöhnlichen Methode ab und läßt sich auch nur in wenigen günstigen Fällen anwenden, besitzt aber dann gewisse Vorteile. — Während man in der Regel den fluoreszierenden Körper in einer Richtung bestrahlt und das von dem Körper hierzu senkrecht ausgesandte Fluoreszenzlicht auffängt, wird hier das erregende Licht durch den Körper geschickt und in derselben Richtung zugleich mit dem superponierten Fluoreszenzlicht aufgefangen. Dies ist natürlich nur möglich, wenn die Erregungsquelle in dem Fluoreszenzgebiet selbst linienarm und ihr Eigenlicht bekannt ist. Eine Kontrolle ist gegeben, wenn es gelingt, dieselben Fluoreszenzbanden mit verschiedenen Erregungsquellen zu erhalten. Dabei zeigt sich der Vorteil für die Ausmessung der Fluoreszenzbanden, daß man gleichzeitig auf dem Spektrogramm eine Reihe Normallinien der Erregungsquelle erhält.

Im vorliegenden Fall wurden die Fluoreszenzbanden mit der Quecksilberlampe in Luft erhalten. Günstig ist hierbei

die ge-  
ringe-  
größte  
in d  
Schich  
wellig  
völlig  
lampen  
Expos  
längere  
zeigten  
ließ si  
dünnw  
der ein  
tragen  
der ve  
halbe  
dinner  
frühtig  
definie  
N  
Queck  
Lichtq  
hierfür  
in den  
tionsab  
den Sa  
zenzba  
kam l  
der be  
benutzt  
gestell  
eine R  
B  
minium  
dings  
und d  
durch  
erhalte

Anne



die gewaltige Intensität der Lampe und andererseits die geringe Zahl von Linien in dem Untersuchungsgebiet. Von größter Wichtigkeit ist die Durchlässigkeit des Quarzglases, in dem der Quecksilberlichtbogen erzeugt wird. Dickere Schichten und überhaupt manche Quarzsorten halten das kurzwelligste Quecksilberlicht, das zur Anregung notwendig ist, völlig zurück. — Mit einer der verwendeten Quarzquecksilberlampen von Heraeus war nichts zu erhalten, da bei längeren Expositionen das im Apparat diffus zerstreute Licht von längeren Wellen die Platte zuschleierte. Zwei andere Lampen zeigten die stärkste Bande [II], aber nur mäßig intensiv. Gut ließ sich das Fluoreszenzspektrum nur erhalten in einer sehr dünnwandigen Röhre aus sehr durchlässigem Quarzglas, in der ein Lichtbogen erzeugt wurde. Die Expositionszeiten betrugen bei Benutzung des Lichtbogens in dieser Röhre bei der von Platte zu Platte variierenden Empfindlichkeit eine halbe bis 5 Min. mit einer Spaltweite von 0,02 mm. Infolge dieser kurzen Belichtungszeit, im Gegensatz zu den langfristigen Aufnahmen des Emissionsspektrums, gelang es, wohldefinierte Linien zu erhalten.

Nach Feststellung der Fluoreszenz durch Anregung mit Quecksilberlicht war zu erwarten, daß sie auch durch andere Lichtquellen von starker Intensität zu erhalten sei. Bedingung hierfür ist nur, daß die betreffende Lichtquelle in dem Gebiet, in dem der fluoreszierende Körper seine kurzwellige Absorptionsbande besitzt, hinreichende Energiemenge hat. — Für den Sauerstoff, dessen kurzwellige Absorptions- bzw. Fluoreszenzbande von etwa  $\lambda 190$  bis zu kürzesten Wellen verläuft, kam hier in erster Linie der Aluminiumfunke in Betracht, der bei  $\lambda 185$  ein Linientriplett von außerordentlicher Intensität besitzt; außerdem hat, wie durch Schumann seiner Zeit festgestellt wurde, der Aluminiumfunke noch unterhalb  $185 \mu$  eine Reihe kräftiger Linien.

Bei längeren Expositionen mit dem kondensierten Aluminiumfunken ließen sich dieselben Banden feststellen, allerdings mit weit geringerer Intensität wie beim Quecksilberlicht und durch Überstrahlung von dem Aluminiumtriplett, sowie durch andere Aluminiumlinien gestört. Die Identität der so erhaltenen Banden mit den oben besprochenen ließ sich fest-

stellen, da sie sich durch Aufeinanderdecken der Platten zur Koinzidenz bringen ließen.

Bei Betrachtung der Banden (vgl. folgende Fig. 3 p. 572) fällt die starke Steigerung ihrer Intensität mit abnehmender Wellenlänge auf. Die am weitesten zum Rot liegenden Emissions- und Fluoreszenzbanden enden dort, wo die Absorption des Sauerstoffs aufhört (soweit ein Vergleich durch Extrapolation des Lymannschen Absorptionsbandes gestattet ist). Im selben Grade wie nach kürzeren Wellen die Absorption rasch ansteigt, geht die Fluoreszenzintensität in die Höhe. Die scheinbare Abnahme bei Bande I ist lediglich durch die starke Quarzabsorption vorgetäuscht.

Wie aus der Fig. 3 und folgenden Tabelle und schematischen Zeichnung ersichtlich ist, sind die einzelnen Banden nach längeren Wellen zu abschattiert. — Die Wellenlängen der einzelnen Linien und ihre Intensitäten sind, soweit meßbar sind, nachstehend aufgeführt. Als Bezugslinien dienten bei der graphischen Interpolation die Aluminiumlinien, die als Vergleichsspektrum auf einzelnen Photogrammen dienten, außerdem die früher gemessenen Quecksilberlinien.

Bemerkenswert ist die nach längeren Wellen wachsende Breite der sonst scharf begrenzten Linien. Wahrscheinlich setzen sich diese breiten Linien aus einzelnen eng aneinander liegenden zusammen. Der im übrigen sehr einfache Bau der Banden (jedesmal 11 Linien) im Gegensatz zu den anderen Bandenspektren des Sauerstoffs ist durch eine Zeichnung erläutert. Die Intensitätsverteilung ist in den Emissionsbanden gleichmäßiger wie in der Fluoreszenz.

Interessant sind die Absorptionerscheinungen, die in den Fluoreszenzaufnahmen zu beobachten sind. — Während bei der niedrigsten Belastung, die die Quecksilberlampe ohne auszulöschen ertrug, die Fluoreszenzbanden in allen Linien und Teilen deutlich hervortraten, begann bei starker Belastung der Lampe der Kopf der Bande durch Absorption zu verschwinden, so daß bei geringerer Dispersion der Eindruck einer umgekehrten Linie entsteht (vgl. Taf. III, Fig. II a und II b). Dabei verschwindet zuerst die kurzwelligste Linie der Bande, darauf die nach Rot zu folgenden, die Absorption breitet sich also unsymmetrisch von kürzeren nach längeren Wellen

aus.

Absorp

Miss I

Queck

das Al

doch

sorptio

E

schwer

zierend

ist es

stärker

druck

zur K

zurück

zenzer

klären,

nivate

längere

B

intensi

tensität

jedenfa

währen

zu star

Be

breiter

V = 18

ausein

die von

schaft

Form,

Bande

O

banden

1)

2)

3)

4)

aus. Analoge unsymmetrisch nach längeren Wellen wachsende Absorptionsbanden sind schon mehrfach beobachtet, so von Miss Laird<sup>1)</sup> an Chlor, von Wood<sup>2)</sup> und dem Verfasser<sup>3)</sup> an Quecksilber. Lymann<sup>4)</sup> rechnet zu dieser Art Banden auch das Absorptionsband des Sauerstoffs im äußersten Ultraviolett, doch breitet sich dies, wenn auch weniger rasch, vom Absorptionsmaximum gleichzeitig nach kürzeren Wellen aus.

Eine einwandfreie Erklärung dieses Phänomens dürfte schwer zu geben sein. Durch Selbstumkehr in der fluoreszierenden Gasschicht ist es nicht zu deuten. Wahrscheinlich ist es ein sekundärer Effekt, dadurch hervorgerufen, daß bei stärkerer Belastung und damit verbundenem höherem Dampfdruck des Quecksilbers in der Lampe ein größerer Teil des zur Fluoreszenzerregung dienenden kurzwelligsten Lichtes zurückgehalten wird. — Da wir über den Vorgang der Fluoreszenzerregung nichts Genaueres wissen, ist es unmöglich, zu erklären, warum der Kopf der Bande, nicht etwa der intensive Teil zuerst verschwindet und die Absorption nur nach längeren Wellen vorrückt.

Beobachten ließ sich diese Erscheinung gut nur bei der intensiven Bande II, da der Kopf von Bande I, deren Intensität unter Berücksichtigung der Quarzabsorption im Apparat jedenfalls noch erheblich größer ist, fast ganz absorbiert ist, während bei den Banden III, IV und V die Gesamtintensität zu stark abfällt.

Berücksichtigt man, daß die Banden I—V allmählich breiter werden (I = 14,3; II = 15,5; III = 17,3; IV = 17,4; V = 19,2 A.-E.) und dadurch die Bandenköpfe nach Rot zu auseinanderzurücken, so scheint die Vermutung gerechtfertigt, daß die von Schumann im Flußspatspektrographen in der Nachbarschaft von 185 gefundenen Absorptionslinien von bandähnlicher Form, die nach Rot zu abgeschattiert erscheinen, die Köpfe dieser Banden sind, in denen die Absorption am stärksten einsetzt.

Ob, wie anzunehmen ist, die Emissions- bzw. Fluoreszenzbanden sich bis ca.  $\lambda$  1300 fortsetzen, d. h. bis zur Grenze

1) Miss Laird, *Astrophys. Journ.* 14. p. 114. 1901.

2) R. W. Wood, *Physik. Zeitschr.* 10. p. 425 u. 466. 1909.

3) W. Steubing, l. c.

4) Th. Lyman, l. c. p. 96.

des Lymannschen Absorptionsbandes läßt sich nur mit Hilfe des Vakuumspektrographen entscheiden.

Tabelle.

Kanten der ultravioletten Banden in Emission und Fluoreszenz.

I.	1831,2	bis	1845,5	A.-E.	
II.	1848,0	„	1863,5	„	
III.	1864,0	„	1881,3	„	
IV.	1882,0	„	1899,4	„	} (nur in Fluoreszenz meßbar)
V.	1900,0	„	1919,2	„	

Bande II			Bande III		
$\lambda$ in A.-E.	<i>J</i>	Breite in A.-E.	$\lambda$ in A.-E.	<i>J</i>	Breite in A.-E.
1848,0	37	—	1864,7	<i>J</i> nicht sicher zu messen	—
1848,7	42	—	1865,7		—
1849,4	47	0,2	1866,6		0,2
1850,6	47	0,7	1867,6		0,4
1851,9	44	0,9	1868,8		0,5
1853,3	42	1,0	1870,3		1,0
1855,2	41	1,5	1872,2		1,2
1856,8	39	1,5	1874,2		1,2?
1858,9	37	1,4	1876,4		?
1861,5	36	1,6	1878,3		?
1863,3	34	1,0	1879,8		?

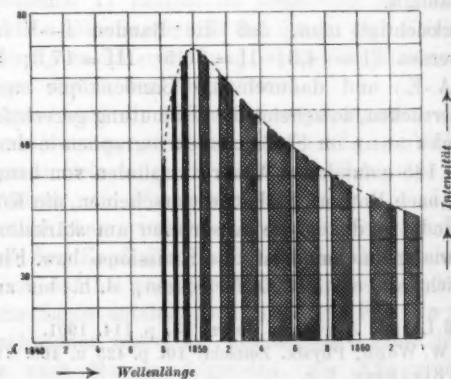


Fig. 3.

Die Intensitäten sind wie bei den negativen Banden photometrisch gemessen und in willkürlichen Einheiten (Teilstriche des Photometerkeiles) wiedergegeben (Fig. 3).

Ebensowenig wie die Emissionsuntersuchungen sich mit dem Quarzspektrographen bis ins äußerste Ultraviolett fortsetzen ließen, waren genauere Absorptionsmessungen möglich, um festzustellen, ob das Lymannsche Absorptionsband, das bis 189 reicht, dieselbe Struktur besitzt wie das Fluoreszenzspektrum. Vor allem fehlt es an einer Lichtquelle, die in diesem Gebiet ein gleichmäßig dichtes und kontinuierliches Spektrum liefert, um die feinen Absorptionslinien herauszuholen.

#### Erstes ultraviolettes Bandenspektrum.

Das dritte dem Sauerstoff angehörende Bandenspektrum wurde bisher dem Wasserdampf zugeschrieben und ist in der Literatur unter dem Namen der „ultravioletten Wasserdampfbanden“ bekannt.

Zuerst aufgefunden und so benannt haben es Liveing und Dewar<sup>1)</sup>; später haben sich besonders ausführlich damit beschäftigt Deslandres<sup>2)</sup> und Eder.<sup>3)</sup> — Deslandres hat sorgfältig eine Reihe von Gasen im Ultraviolett untersucht und die von ihm über das Bandenspektrum gemachten Angaben lassen es viel wahrscheinlicher erscheinen, daß es ein Spektrum des Sauerstoffs und nicht des Wasserdampfes ist. — Zweifel an der Richtigkeit dieser „Wasserdampfbanden“ hat zuerst Hr. Stark geäußert und zugleich die Ansicht ausgesprochen, daß als Träger dieser Banden vermutlich das einatomige Sauerstoffmolekül anzusehen sei.

Das Spektrum wird leicht erhalten in den nichtleuchtenden heißen Flammen der Kohlenwasserstoffe und zwar schon im gewöhnlichen Bunsenbrenner; nach Eder tritt es wesentlich stärker und schärfer hervor, wenn reiner Sauerstoff in dem Brenner eingeführt wird. — Interessant ist, was Des-

1) G. D. Liveing u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London 30. p. 580; 33. p. 274; Phil. Trans. 129. p. 271.

2) H. Deslandres, l. c.

3) J. M. Eder u. E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse p. 15 ff.

landres über die Entstehung seiner „Wasserdampfbanden“ schreibt. Um ihr Auftreten in anderen Gasen zu vermeiden, führte er dieselben über Trockenmittel. Es gelang ihm aber mit Schwefelsäure nicht, die Banden zu entfernen. Er sagt weiter: „Übrigens genügte die verlängerte Berührung des eingeschlossenen Gases mit einer großen Oberfläche von Phosphorpentoxyd im allgemeinen nicht, die letzten Spuren Wasserdampf zu entfernen.“ Deslandres sucht dies durch das an den Glaswänden haftende Wasser zu erklären. Deswegen erhitzte er seine Gefäße längere Zeit, so hoch wie es zulässig war. „Aber tatsächlich ist es mir mit Phosphorsäure allein niemals gelungen, die ultraviolette Wasserdampfbande zum Verschwinden zu bringen.“ Dagegen war es mit Kalium und Natrium, das in die Röhren gebracht und erhitzt wurde, leicht möglich, das Bandenspektrum völlig zu beseitigen. Daß es nicht gelingen sollte, mit Phosphorpentoxyd das Wasser zu entfernen, wohl aber mit Natrium und Kalium, ist recht unwahrscheinlich, daß aber die Banden bei Behandlung der Röhren mit Natrium- und Kaliummetall verschwanden, wird sofort erklärt, weil nur in diesem Fall der wirkliche Träger der Banden, der Sauerstoff, entfernt wurde. — Daß die Banden beim Einführen reinen Wasserdampfes in Spektralröhren kräftig auftreten, erscheint begreiflich, da das Wasser unter dem Einfluß der elektrischen Entladung dissoziiert werden muß.

Auch meine eigenen Versuche sprechen gegen die Erklärung als Wasserdampfbanden. — Bei den zahlreichen Sauerstoffaufnahmen, die gemacht wurden, um die äußersten Banden bei 185 zu erhalten, fanden sich nach den wochenlangen Untersuchungen in den verschiedensten Röhren mit Sauerstoff trotz Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln diese Banden relativ intensiv. Dabei war der Sauerstoff sorgfältig getrocknet durch zwei größere Gefäße mit Phosphorpentoxyd. Ferner zeigten die Röhren bei direkter Beobachtung mit dem Auge im sichtbaren Spektrum nicht einmal die stärksten Wasserstofflinien, die bei Gegenwart von Wasserdampf zu erwarten wären. — Auch in einer Röhre aus Quarzglas, die stark über 100° erhitzt war und nur mit sorgfältig durch Phosphorpentoxyd getrocknetem elektrolytisch hergestellten Sauerstoff beschickt wurde, der durch Überleiten über Kupferoxyd im Verbrennungs-

rohr  
treffteSauer-  
paral-  
von  
sich  
schlo-  
sitionüber  
sorpt  
im F  
zeich-  
hören  
Sauer-  
der  
beoba-  
die K  
gegebDie  
kompl

Th

2  
im Si

I

unter

U

an di

(s. B.

fester

Elekt

rohr von etwaigem Wasserstoff befreit war, traten die betreffenden Banden kräftig auf.

Dasselbe Resultat gaben die Versuche mit Funken in Sauerstoff. Ein kräftiger Funke mit Selbstinduktion ohne parallel geschaltete Kapazität wurde in trockenem Sauerstoff von Atmosphärendruck erzeugt. Die Funkenstrecke befand sich in einem geräumigen vorn mit einer Quarzplatte verschlossenen Gefäß. Stets trat zuerst und bei längeren Expositionen äußerst kräftig das ultraviolette Bandenspektrum auf.

Auffallen müssen auch die Bemerkungen von Deslandres über die Analogie seiner „Wasserdampfbanden“ und der Absorptionsbanden des Sauerstoffs, der sogenannten terrestrischen, im Fraunhoferschen Sonnenspektrum mit *A*, *B* und *a* bezeichneten Banden. Nach allen vorliegenden Messungen gehören die letzteren nicht dem Wasserdampf, sondern dem reinen Sauerstoff an. Vorzügliche Photographien und Ausmessung der ultravioletten Banden, die bisher auch nur in Emission beobachtet sind, besitzen wir durch Eder. Es seien hier nur die Kanten der nach Rot abschattierten vier Banden  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  gegeben:

$\alpha$ )	3333 bis 3064 A.-E.
$\beta$ )	3057 „ 2811 „
$\gamma$ )	2806 „ 2608 „
$\delta$ )	2589 „ 2449 „

Die Struktur der Banden ist wie die der negativen recht kompliziert und eine einfache Gesetzmäßigkeit nicht erkennbar.

#### Theoretische Diskussion über die vermutlichen Träger der Bandenspektren des Sauerstoffs.

Zum Schlusse soll versucht werden, die obigen Resultate im Sinne der Starkschen Theorie zu interpretieren.

In dieser Theorie werden drei Arten von Valenzelektronen unterschieden, ungesättigte, gesättigte und gelockerte.

Ungesättigte Valenzelektronen nennen wir solche, die nur an die positive Sphäre des eigenen Atoms gebunden sind (z. B. im einatomigen Molekül). Diese Bindung wird um so fester sein, je größer die Annäherung zwischen negativem Elektron und positiver Zone des Atoms ist, d. h. je dichter



gedrängt und kürzer die Kraftlinien zwischen beiden sind. — Gesättigte Elektronen sind solche, deren Ladung zum Teil vom eigenen Atom, zum Teil von einem angelagerten Atom kompensiert wird (zwei- oder mehratomige Moleküle, Verbindungen). Da sich in diesem Falle die zur Bindung nötigen positiven Sphären näher an das Elektron anlagern können, wie im ersten Fall, wo die positiven Sphären des einzelnen Atoms zu ausgedehnt sind, wird die Bindung zwischen Elektron und Atomen eine festere sein. — Endlich kann der dritte Fall eintreten, daß infolge der Aneinanderbindung mehrerer Atome durch die Valenzelektronen und die dadurch bedingte Konfiguration der Atome im Molekül gewisse Spannungen auftreten und ein Teil der Valenzelektronen gelockert wird (Beispiel: Benzolring).

In jedem dieser drei Fälle ist zu einer Abtrennung des Valenzelektrons vom Atom Arbeit gegen die elektrische Anziehung zu leisten, die sich in potentielle Energie des Valenzelektrons umsetzt. Bei totaler Abtrennung, die dann mit Ionisierung verknüpft ist, erreicht diese potentielle Energie ein Maximum. Wir bezeichnen dieselbe beim ungesättigten Valenzelektron mit  $V_u$ , beim gesättigten mit  $V_g$ , beim gelockerten mit  $V_o$ . Nach obigem ist also:

$$V_g > V_u > V_o.$$

Bei der Wiederanlagerung des partiell oder total abgetrennten Elektrons gibt dieses seine potentielle Energie in Strahlungsform wieder ab, es emittiert ein Bandenspektrum.

Die maximale Energie, die das Elektron noch ausstrahlen kann, muß  $V_u$  bzw.  $V_g$ ,  $V_o$  sein. Nun ist nach dem Planckschen Strahlungsgesetz die Energie, die ein elektromagnetischer Resonator aufnehmen bzw. ausstrahlen kann:

$$V = h_0 \cdot n = h_0 \cdot \frac{c}{\lambda},$$

oder

$$\lambda = \frac{h_0 \cdot c}{V},$$

wo  $h_0$  das Plancksche Wirkungsquantum bedeutet.

Da  $V$  in unserem Falle eine obere Grenze erreicht, so ist auch eine Grenze für die kleinste Wellenlänge des Bandenspektrums gesetzt, mit anderen Worten, es ist durch  $V_{u, g, o}$  die äußerste Lage des kurzwelligen Bandenspektrums bestimmt.



Beim Sauerstoff haben wir es mit einem zweiwertigen d. h. zwei Valenzelektronen besitzenden Element zu tun. Aus den Erfahrungen der Chemie wissen wir, daß das kleinste mögliche Molekül eines Körpers einatomig ist. Beim Sauerstoff speziell ist bekannt, daß er neben der zweiatomigen gewöhnlichen Form noch in dreiatomiger Modifikation als Ozon vorkommt. Es entsteht nun die Frage, welcher Molekylart die einzelnen oben untersuchten Spektren zuzuordnen sind.

Aus dem vorher Gesagten ergibt sich ohne weiteres, daß ein und dasselbe Elektron, bzw. mehrere Valenzelektronen, deren Bindungsenergie an das Atom gleich groß ist, nur ein Bandenspektrum emittieren können. Da durch die Chemie nachgewiesen ist, daß die beiden Valenzen des Sauerstoffs gleichwertig sind, so folgt, daß wir beim einatomigen Sauerstoffmolekül nur ein Bandenspektrum zu erwarten haben, gleichgültig ob das eine oder andere Valenzelektron abgetrennt wird. Das einatomige Sauerstoffmolekül dürfte etwa folgende Form haben.

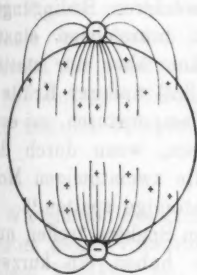


Fig. 4a.

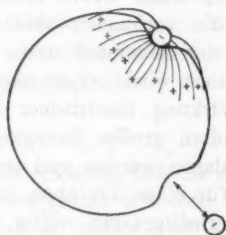


Fig. 4b.

Durch die Art der Zeichnung *b* des Atoms soll angedeutet werden, daß die positive Ladung des Atoms nicht gleichförmig über die Oberfläche verteilt ist, sondern am Atom in besonderer Weise angeordnet ist. Es wird dadurch dem Elektron eine bestimmte Bindungsstelle zugewiesen. Durch den Doppelpfeil soll die Abtrennung und Wiederanlagerung des Valenzelektrons, welches das Bandenspektrum emittiert, angedeutet werden. — Dem Falle der gleichförmig verteilten Ladung des positiven

Restatoms würde etwa Zeichnung *a* entsprechen, doch hält Hr. Stark den zweiten Fall für wahrscheinlicher und wird dies anderen Orts näher begründen.

Beim einatomigen Sauerstoffmolekül haben wir es mit ungesättigten Valenzelektronen zu tun. Aus dem vorher Gesagten, der Ungleichung  $V_g > V_u$  und der Gleichung

$$\lambda = \frac{h_0 \cdot c}{V}$$

folgt, daß das Bandenspektrum, dessen Träger das einatomige Molekül ist, bei längeren Wellen beginnen muß, wie das, welches von gesättigten Valenzelektronen emittiert werden kann. Ferner muß es relativ leicht zu erhalten sein, weil geringere Energiequanten zur Abtrennung genügen. Notwendige Bedingung für das Auftreten dieses Bandenspektrums ist natürlich, daß genügend viele einatomige Moleküle des Sauerstoffs vorhanden sind.

Nun ist hinlänglich bekannt, daß der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur ein zweiatomiges Gas ist. Wir können also das Bandenspektrum, das wir dem einatomigen Sauerstoffmolekül zuschreiben, nur unter besonderen Bedingungen erwarten, wenn neben zweiatomigen hinreichend einatomige Moleküle vorhanden sind. Dies kann aber nur stattfinden, wenn der Sauerstoff unter dem Einfluß äußerer Kräfte stark dissoziiert wird, sei es durch hohe Temperaturen, sei es durch die Wirkung elektrischer Entladungen, wenn durch die angewandten großen Energiequanten die zweiatomigen Moleküle zerschlagen werden und sich in einatomige spalten.<sup>1)</sup>

Für eines der oben untersuchten Spektre treffen nun alle diese Bedingungen völlig zu. Wir haben ein kurzwelliges Bandenspektrum des Sauerstoffs, das schon in der gewöhnlichen Bunsenflamme auftritt, wo die vorhandenen Energiequanten in ihrer Mehrzahl nur klein sind, jedenfalls kleiner wie die, welche von Kathoden- und Kanalstrahlen in Spektralröhren geliefert werden. — Das so erhaltene Spektrum liegt weiter nach längeren Wellen, wie das zweite untersuchte kurzwellige Bandenspektrum. Es tritt überall auf, wo der Sauerstoff hinreichend dissoziiert ist, also außer der Flamme auch im Geißlerrohr. — Es läßt sich dagegen nicht nachweisen, wenn der Sauerstoff nur zwei-

1) Näheres vgl. J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. Elek. 2. p. 168 ff. 1909.

atomige Moleküle enthält; deshalb ist es bei gewöhnlicher Temperatur des Sauerstoffs in Absorption nicht zu erhalten.

Beim zweiatomigen Sauerstoffmolekül sind die Valenzelektronen wahrscheinlich entsprechend folgender Zeichnung gebunden:

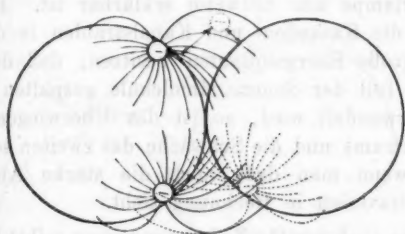


Fig. 5.

Der Übersichtlichkeit halber sind die Atome in der Zeichnung kugelförmig wiedergegeben, doch ist der Bau der Atome wie in Fig. 4b zu denken. Die punktierten Linien sollen die unterhalb verlaufenden Kraftlinien der beiden unteren Valenzelektronen des zweiten Atoms markieren.

Die einzelnen Valenzen sind untereinander wieder gleichwertig und die Valenzelektronen gesättigt, also

$$V_g > V_u.$$

Wir müssen aus diesem Grunde erwarten, daß das Bandenspektrum dieses Valenzelektrons verschieden von dem des einatomigen Moleküls ist, ferner, daß es weiter nach kürzeren Wellen zu liegt, endlich daß es auch bei gewöhnlicher Temperatur in Absorption im zweiatomigen Sauerstoff aufzufinden ist.

Diese aus der Theorie gezogenen Konsequenzen treffen auf das zweite kurzwellige Bandenspektrum zu und machen es wahrscheinlich, daß es das zweiatomige Molekül des Sauerstoffs zum Träger hat.

Es sei hier noch der auffälligen Intensitätsunterschiede gedacht, die dieses Bandenspektrum in Emission und Fluoreszenz zeigt und die sich vielleicht folgendermaßen erklären lassen.

Wie in der Arbeit bereits betont, ist das Spektrum im Geisslerrohr nur außerordentlich schwach zu erhalten, während das erste Bandenspektrum stets kräftig hervortritt. Dagegen ist es in Fluoreszenz relativ kräftig und leicht zu erhalten, eine Tatsache, die durch die große Erregungsintensität der Quecksilberlampe nur teilweise erklärbar ist. Bedenkt man aber, daß die Kathoden- und Kanalstrahlen in der Spektralröhre so große Energiequanten besitzen, daß dadurch wohl der größte Teil der Sauerstoffmoleküle gespalten und in einatomige verwandelt wird, so ist das Überwiegen des ersten Bandenspektrums und die Schwäche des zweiten sofort erklärt, besonders wenn man dazu noch die starke Absorption im äußeren Ultraviolett in Rechnung zieht.

So ist es auch verständlich, warum man selbst bei stärkerer Belastung der Röhre keine nennenswerte Intensitätssteigerung des zweiten Bandenspektrums beobachtet und warum es gleich gut, richtiger gleich schwach in der positiven Säule und der negativen Glimmschicht erhalten wird.

In letzterem Falle haben wir zwar wesentlich größere Energiequanten — nehmen wir beispielsweise die von einem Kathodenstrahlteilchen in der positiven Säule frei durchlaufene Spannungsdifferenz zu 20 Volt, die in der negativen Glimmschicht zu 1000 Volt an —, so ergibt sich als Verhältnis für die Größe der Energiequanten  $hn$  in diesem Fall 1:50. Diese größeren Energiequanten werden nun weniger zur Abtrennung eines Valenzelektrons am zweiatomigen Molekül verwandt, sie können vielmehr das Molekül gänzlich sprengen und dann das erste Bandenspektrum erregen.

Umgekehrt haben wir bei der Fluoreszenzerregung durch die Quecksilberlampe fast ausschließlich zweiatomige Moleküle und eine große Zahl kleinerer Energiequanten, die zur Abtrennung eines Valenzelektrons genügen, nicht aber gleichzeitig den Molekülverband lösen können.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch das dreiatomige Molekül des Ozons besprochen, obschon hier die Verhältnisse komplizierter und schwieriger zu übersehen sind. — Halten wir an derselben Anordnung der Valenzen am Atom fest wie in Fig. 4b, so ist die einzig mögliche Anordnung der Atome,

bei der die einzelnen Valenzelektronen und Atome gleichwertig sind, folgende:

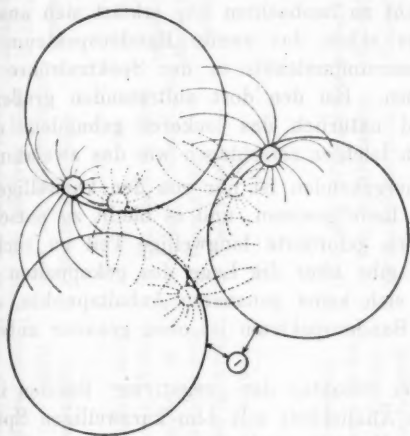


Fig. 6.

Notwendig müssen bei dieser Anordnung infolge der Konfiguration des Moleküls die Atome weiter auseinanderrücken wie im zweiatomigen Molekül, d. h. die potentielle Energie der abgetrennten Valenzelektronen wird kleiner sein wie im Falle des zweiatomigen Sauerstoffs. Dieses läßt sich schon daraus schließen, daß die Bildungswärme von  $O_3$  aus  $O_2$  negativ ist. Es ist also die Bindungsenergie dieser gesättigten Valenzelektronen kleiner wie die im zweiatomigen Sauerstoffmolekül oder:

$$V_{u(O_2)} < V_{g(O_2)} < V_{g(O_3)}.$$

Das will besagen für die Lage eines Bandenspektrums, das dies Molekül zum Träger hat, daß es zwischen dem oben besprochenen Bandenspektrum des einatomigen und dem des zweiatomigen Sauerstoffmoleküls liegen muß.

Nun ist tatsächlich nachgewiesen, daß Ozon ein Absorptionsband besitzt<sup>1)</sup>, das nach längeren Wellen langsamer abklingt

1) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 12. p. 849. 1903.

wie nach kürzeren, dessen Intensitätsmaximum bei  $\lambda 258$  liegt und also der Forderung der Theorie entspricht. Daß es in Emission nicht zu beobachten ist, erklärt sich aus denselben Gründen, die schon das zweite Bandenspektrum des zweiatomigen Sauerstoffmoleküls in der Spektralröhre so schwer erhalten ließen. Bei den dort auftretenden großen Energiequanten wird natürlich das lockerer gebundene dreiatomige Molekül noch leichter zerschlagen wie das zweiatomige.

Im vorhergehenden ist nur von den kurzwelligen Bandenspektren die Rede gewesen, und es bleibt zu entscheiden, wo der theoretisch geforderte langwellige Teil zu suchen ist. — Die Theorie gibt über die Lage des gekoppelten Spektrums an und für sich keine genaueren Anhaltspunkte. — Nur ein langwelliges Bandenspektrum ist oben genauer untersucht und besprochen.

Nach der Struktur der „negativen“ Banden in Rot, die irgendwelche Ähnlichkeit mit dem kurzwelligen Spektrum des zweiatomigen Moleküls nicht besitzen, aus der Tatsache, daß es im Gegensatz zu letzterem weder in Fluoreszenz noch in Absorption zu beobachten war, ist zu folgern, daß es mit dem zweiatomigen Molekül nichts zu tun hat.

Wir können vielleicht annehmen, daß es durch das zweite Valenzelektron des einatomigen Moleküls emittiert wird, wenn von demselben bereits ein Valenzelektron total abgetrennt ist, wie dies durch nebenstehende Figur veranschaulicht wird.

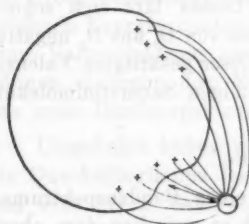


Fig. 7.

Nach der Theorie müssen wir zu dem negativen langwelligen Bandenspektrum ein gekoppeltes kurzwelliges annehmen. Da ein solches nicht aufzufinden war, so müßte es im Ultra-Schumannviolett liegen, das bisher der Untersuchung

nicht zugänglich war. Das würde aber sagen, wenn wir mit  $V_u$  die potentielle Energie dieses zweiten Valenzelektrons bezeichnen, welches dieses Bandenspektrum emittiert:

$$V_g < V_u' > V_u,$$

Bezeichnung	Spektrale Lage	Bau und Abschattierung	Intensität	Vorkommen	Träger
Erstes Bandenspektrum	Ultraviolett	nach Rot abgeschattiert, kompliziert gebaut	Intensiv, $\alpha$ am stärksten, dann $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ (ganz schwach)	1. in der Bunsenflamme 2. in der positiven Säule 3. in d. neg. Glimmschicht 4. nicht in Absorption	einatomiges Molekül des Sauerstoffs
	$\alpha$ ) 3833—3064 A.-E. $\beta$ ) 3057—2811 " $\gamma$ ) 2806—2603 " $\delta$ ) 2589—2449 "				
Zweites Bandenspektrum	Äußerstes Ultraviolett	nach Rot abgeschattiert, einfach gebaut, jede Bande 11 Linien	Intensität nach kürzeren Wellen steigend, in Fluoreszenz groß, in der Spektrallröhre schwach	1. in der positiven Säule 2. in d. neg. Glimmschicht 3. in Fluoreszenz 4. in Absorption	zweiatomiges Molekül des Sauerstoffs
	I. 1891,2—1845,5 A.-E. II. 1848,0—1893,5 " III. 1864,0—1881,8 " IV. 1882,0—1899,4 " V. 1900,0—1919,4 "				
Negatives Bandenspektrum	Rot bis Grün	nach Violett abgeschattiert, kompliziert gebaut, jede Bande bestehend aus einem intensiven nach Rot liegenden und einem schwachen nach Violett liegenden Teil	Intensität schwach, im Kopf der Banden relativ groß	1. in d. neg. Glimmschicht 2. in den Kanalstrahlen 3. nicht in Absorption	einatomiges Molekül des Sauerstoffs(?)
	I. 6425—6801 A.-E. II. 6032—5783 " III. 5646—5500 " IV. 5296—5196 "				
Ozonbandenspektrum	Ultraviolett ca. 210—300 $\mu\mu$	nach Rot fallend, Struktur unbekannt	maximale Intensität bei 258 $\mu\mu$	nur in Absorption	dreiatomiges Molekül des Sauerstoffs

d h. die Bindung dieses Valenzelektrons ist eine festere wie in allen anderen Fällen.

Da der Fall, daß ein Valenzelektron bereits total abgetrennt ist, wenn auch das zweite partiell gelöst wird, überhaupt nur möglich ist, wenn sehr große Energiequanten auftreten, und auch dann wahrscheinlich nicht häufig ist, so ist es erklärlich, daß dieses Bandenspektrum nur schwer und nicht intensiv zu erhalten ist.

Wo schließlich die gekoppelten langwelligen Banden der ultravioletten Spektren zu suchen sind, ist vor der Hand nicht zu entscheiden, doch ist es wahrscheinlich, daß sie im Ultrarot liegen, das genauerer experimenteller Forschung große Hindernisse bietet. Bekannt ist aber, daß im Ultrarot mehrere Absorptionsbanden des Sauerstoffs liegen, über deren Struktur wir nichts Genaueres wissen.

Wie sich aus dem eingangs über die Theorie Gesagten ergibt, haben wir bei Absorption von Licht in kurzwelligen Banden durch Absprengung der Valenzelektronen Ionisierung zu erwarten. — Es sind nun in dieser Richtung bereits durch Lenard<sup>1)</sup> Versuche unternommen.

Später hat Palmer<sup>2)</sup> ebenfalls Ionisierung gefunden, als er Sauerstoff der Bestrahlung mit äußerst kurzwelligem Licht aussetzte, also als er in dem Gebiet arbeitete, in dem die kurzwelligen Absorptionsbanden des Sauerstoffs verläuft.

Es scheint für den Sauerstoff ebenso wie für den Quecksilberdampf festzustehen, daß die Absorption von Licht in den kurzwelligen Banden mit Fluoreszenz und Ionisierung verknüpft ist.

Zum Schlusse sei eine Tabelle (p. 583) der untersuchten und besprochenen Bandenspektren des Sauerstoffs gegeben.

Aachen, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, 1. März 1910.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 1. p. 486; 3. p. 298. 1900.

2) F. Palmer, Nat. 77. p. 582. 1908.

(Eingegangen 27. Juni 1910.)



**6. Über die Einwirkung des Druckes  
auf die Absorption ultraroter Strahlung  
durch Gase;**

**von Eva von Bahr.**

Zweite Mitteilung.

**I. Die quantitative Änderung der Absorption.**

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> habe ich über einige Versuche berichtet, welche zeigen, daß die Absorption ultraroter Strahlung durch Gase in hohem Grade von dem Gesamtdruck abhängig ist. Die Absorption einer gewissen konstanten Menge Gas nimmt nämlich im allgemeinen sehr beträchtlich zu, wenn man durch Zuführung eines fremden Gases den Druck erhöht. Dieses bemerkenswerte Verhalten, das von K. Ångström<sup>2)</sup> zuerst für Kohlensäure entdeckt wurde, ist später auch für Kohlenoxyd, Stickstoffoxydul, Schwefelkohlenstoff, Methan, Äthylen, Acetylen, Ammoniak und Wasserdampf von mir bestätigt worden. Dagegen habe ich keine Einwirkung des Druckes auf die Absorption des Methyläthers und des Ätherdampfes gefunden.

Was die ersteren Gase betrifft, zeigen sie indessen eine große Verschiedenheit in ihrem Verhalten gegen Druck, indem einige, wie Kohlenoxyd und Methan, noch bei Drucken von 5 Atm. ihre Absorption vergrößern, während andere, wie Kohlensäure und Stickstoffoxydul, bei 1—2 Atm. — Schwefelkohlenstoff sogar bei einem Druck von 500 mm — ihre Maximalabsorption erreicht haben. Um die Ursache dieser Verschiedenheit herauszufinden, erschien es mir von Interesse, die Untersuchungen an noch mehr Gasen fortzusetzen, und ich habe darum nun auch Versuche mit Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Stickstoffperoxyd, Ozon, Benzol und Methylalkohol angestellt.

1) E. v. Bahr, Ann. d. Phys. 29. p. 780. 1909.

2) K. Ångström, Arkiv för Mat., Astr. och Fysik 4. Nr. 30. 1908.

Die Versuchsanordnung war hierbei ganz dieselbe wie bei den früheren Versuchen, obwohl ein anderes Spektrolometer mit etwas geringerer Dispersion angewandt wurde. Die Länge des Absorptionsrohres ist 30 cm gewesen.

#### Schwefeldioxyd ( $\text{SO}_2$ ).

Das Schwefeldioxyd wurde aus konzentrierter Schwefelsäure und einer konzentrierten Lösung von saurem Natriumsulfit dargestellt und mittels Phosphorpentoxyd getrocknet. Bestimmungen wurden nur im Mittelpunkt der stärksten Bande ( $\lambda = 7,4 \mu$ ) ausgeführt. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, muß man nämlich, um die Einwirkung des Druckes konstatieren zu können, mit ziemlich niedrigen Drucken arbeiten, und die schwächeren Absorptionsbanden des Schwefeldioxyds hätten daher ein längeres Absorptionsrohr erfordert.

Tabelle 1.

$\text{SO}_2$ .  $\lambda = 7,4 \mu$ .

Druck	Abs. in %	Druck	Abs. in %
10 mm $\text{SO}_2$	51,2	5 mm $\text{SO}_2$	23,1
+ Luft bis 25 mm	55,1	+ $\text{H}_2$ bis 25 mm	31,4
„ „ 50 „	58,8	„ „ 50 „	33,7
„ „ 100 „	62,1	„ „ 100 „	36,0
„ „ 200 „	66,8	„ „ 760 „	41,2
„ „ 300 „	66,8	5 mm $\text{SO}_2$	24,3
„ „ 400 „	67,4	+ $\text{H}_2$ bis 25 mm	31,5
„ „ 760 „	67,4	„ „ 200 „	39,3
10 mm $\text{SO}_2$	50,0	„ „ 760 „	41,1
+ Luft bis 100 mm	63,8	5 mm $\text{SO}_2$	24,3
„ „ 760 „	67,3	+ $\text{H}_2$ bis 760 mm	40,0

#### Chlorwasserstoff ( $\text{HCl}$ ).

Der Chlorwasserstoff wurde aus Chlorammonium und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und durch ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr in das Absorptionsrohr eingeleitet. Der Bolometerstreifen wurde auf  $\lambda = 3,4 \mu$  eingestellt, wo der

Chlorwasserstoff nach Ångström und Palmaer<sup>1)</sup> ein Absorptionsmaximum hat.

Tabelle 2.

HCl.  $\lambda = 3,4 \mu$ .

Druck	Abs. in %	Druck	Abs. in %
50 mm HCl	2,7	200 mm HCl	15,5
+ Luft bis 200 mm	4,0	+ Luft bis 400 mm	17,7
" " 300 "	6,0	" " 760 "	21,1
" " 500 "	8,6	300 mm HCl	24,2
" " 760 "	10,9	+ Luft bis 400 mm	25,9
70 mm HCl	6,9	" " 500 "	28,5
+ Luft bis 200 mm	9,1	" " 600 "	28,8
" " 500 "	12,8	" " 760 "	31,4
" " 760 "	14,4		

#### Stickstoffperoxyd ( $\text{NO}_2$ ).

Reines Stickstoffoxyd wurde aus Salpetersäure und Kupfer dargestellt. Das Gas wurde mittels Phosphorpentoxyd ge-

trocknet und zusammen mit trockenem Sauerstoff in das Absorptionsrohr eingeleitet. Die Sauerstoffmenge war hierbei immer mehr als ausreichend, um alles Stickstoffoxyd in Stickstoffperoxyd umzuwandeln. Um die Absorptionsmaxima festzustellen, wurden erst die Energiekurven zwischen  $\lambda = 4 \mu$  und  $\lambda = 8 \mu$  auf-

genommen (Fig. 1). Danach sind Bestimmungen in gewöhnlicher Weise für  $\lambda = 5,7, 6,1$  und  $7,3 \mu$  ausgeführt worden (Tab. 3).

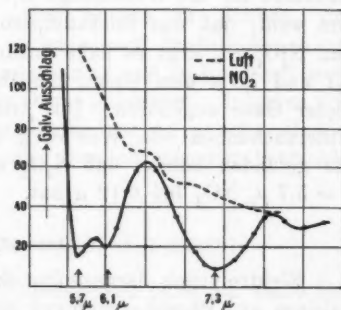


Fig. 1.

1) K. Ångström u. W. Palmaer, Öfversigt af Kongl. Vet. Akad. Förhandl. 50. p. 389. 1893.

Tabelle 3.

$\lambda = 5,7 \mu$		$\lambda = 6,1 \mu$		$\lambda = 7,3 \mu$	
Druck	Abs. in %	Druck	Abs. in %	Druck	Abs. in %
20 mm $\text{NO}_2 + \text{O}_2$	51,3	30 mm $\text{NO}_2 + \text{O}_2$	25,5	50 mm $\text{NO}_2 + \text{O}_2$	21,3
+ $\text{O}_2$ bis 50 mm	53,3	+ $\text{O}_2$ bis 100 mm	31,5	+ $\text{O}_2$ bis 100 mm	28,4
„ „ 100 „	55,5	„ „ 300 „	40,4	„ „ 300 „	31,2
„ „ 200 „	57,4	„ „ 760 „	43,4	„ „ 760 „	35,1
„ „ 300 „	58,4	30 mm $\text{NO}_2 + \text{O}_2$	25,9	50 mm $\text{NO}_2 + \text{O}_2$	28,2
„ „ 760 „	59,9	+ $\text{O}_2$ bis 100 mm	33,1	+ $\text{O}_2$ bis 100 mm	33,3
25 mm $\text{NO}_2 + \text{O}_2$	19,9	„ „ 300 „	41,2	„ „ 300 „	35,9
+ $\text{O}_2$ bis 100 mm	22,8	„ „ 760 „	48,8	„ „ 760 „	38,7
„ „ 300 „	24,8				
„ „ 760 „	24,6				

Aus Tab. 3 ersieht man, daß, während die Absorption bei den Wellenlängen 6,1 und 7,3  $\mu$  um ungefähr 50 Proz. wächst, wenn der Druck von 50 bis auf 760 mm erhöht wird, die Zunahme für die Wellenlänge 5,7  $\mu$  viel kleiner ist. Da man nun weiß, daß das Stickstoffperoxyd eine Mischung von  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  ist, liegt es nahe anzunehmen, daß die Banden bei 6,1 und 7,3  $\mu$  dem einen, die Bande bei 5,7  $\mu$  dem anderen dieser Gase angehören. Das stimmt auch sehr gut mit den Untersuchungen von Warburg und Leithäuser<sup>1)</sup> überein, die gefunden haben, daß  $\text{N}_2\text{O}_2$  ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 5,7 \mu$ ,  $\text{NO}_2$  bei 6,12  $\mu$  hat.

#### Ozon ( $\text{O}_3$ ).

Elektrolytisch dargestellter Sauerstoff wurde mittels Chlorcalcium und Phosphorperoxyd getrocknet und durch ein Ozonrohr in das Absorptionsrohr eingeleitet. Da das Ozonrohr nur schwach ozonisierten Sauerstoff lieferte, und demzufolge die Absorption nur geringe Werte annahm, war es nicht möglich, bei niedrigen Drucken zuverlässige Resultate zu

1) E. Warburg u. G. Leithäuser, Ann. d. Phys. 28. p. 313. 1908.

erhalten. Die Bestimmungen sind in den von K. Ångström<sup>1)</sup> gefundenen Absorptionsbanden bei 4,7 und 9,5  $\mu$  ausgeführt worden.

Tabelle 4.

$\lambda = 4,7 \mu$		$\lambda = 9,5 \mu$	
Druck	Abs. in %	Druck	Abs. in %
200 mm O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	6,4	50 mm O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	15,0
+ Luft bis 300 mm	6,3	+ Luft bis 100 mm	17,9
" " 760 "	6,6	" " 200 "	19,6
200 mm O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	5,0	" " 400 "	24,4
+ Luft bis 400 mm	5,4	" " 760 "	25,2
" " 760 "	5,5	100 mm O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	26,5
100 mm O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	2,9	+ Luft bis 200 mm	31,8
+ Luft bis 300 mm	3,3	" " 400 "	35,9
" " 760 "	3,4	" " 760 "	37,6

Die Zunahme der Absorption scheint geringer in der Bande bei 4,7  $\mu$  zu sein. Man könnte da glauben, daß auch hier die zwei Banden verschiedenen Modifikationen angehören, da man ja nach Ladenburg und Lehmann<sup>2)</sup> weiß, daß solche Modifikationen des Ozons existieren. Indessen sind die Absorptionswerte in der Bande bei 4,7  $\mu$  sehr niedrig, weshalb die Bestimmungen als ziemlich unsicher betrachtet werden müssen.

#### Benzol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) und Methylalkohol (CH<sub>3</sub>OH).

Für die Dämpfe dieser Flüssigkeiten habe ich keine Einwirkung des Druckes auf die Absorption zwischen Drucken von 5–760 mm beobachten können, wie aus Tabb. 5 und 6 hervorgeht.

1) K. Ångström, Arkiv för Mat., Astr. och Fysik 1. p. 347. 1904.

2) E. Ladenburg u. E. Lehmann, Ann. d. Phys. 21. p. 305.

Tabelle 5.

Benzol.  $\lambda = 3,4 \mu$ .

Druck	Abs. in %		Druck	Abs. in %
5 mm $C_6H_6$	12,8	10,8	30 mm $C_6H_6$	31,3
+ $H_2$ bis 760 mm	12,7	10,8	+ Luft bis 760 mm	31,5

Tabelle 6.

Methylalkohol.  $\lambda = 3,3 \mu$ .

Druck	Abs. in %		Druck	Abs. in %
5 mm $CH_3OH$	13,8	11,2	10 mm $CH_3OH$	22,3
+ $H_2$ bis 760 mm	13,7	11,5	+ $H_2$ bis 760 mm	22,5

Eine graphische Zusammenstellung der „Druckkurven“ der untersuchten Gase ist in Fig. 2 gegeben.

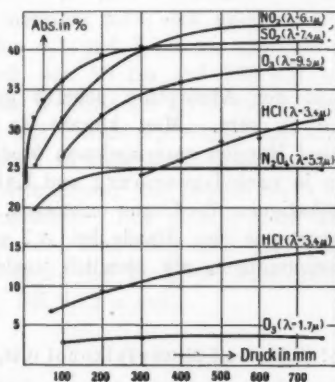


Fig. 2.

Wie man sieht, ist auch hier die Einwirkung des Druckes sehr verschieden auf die verschiedenen Gase. So erreicht z. B. das Schwefeldioxyd seinen größten Absorptionswert schon bei einem Druck von ungefähr 400 mm, während der Chlorwasserstoff noch bei Atmosphärendruck beinahe dieselbe Zunahme wie bei niedrigen Drucken zeigt.

Um die nun erhaltenen Resultate mit den früheren besser vergleichen zu können, gebe ich in den folgenden Tabellen einige Werte aus meinen vorigen Untersuchungen. Ausführliche Tabellen finden sich in meiner Dissertation.<sup>1)</sup>

Tabelle 7.

Kohlensäure			Kohlenoxyd		
Druck	Abs. in %		Druck	Abs. in %	
	$\lambda = 4,3 \mu$	$\lambda = 2,7 \mu$		$\lambda = 4,6 \mu$	
	x	x		xxx	x
50 mm	20,2		11 mm	5,1	
200 "	29,9	17,2	50 "	8,7	
400 "		24,1	100 "	12,3	18,9
500 "	36,5		215 "	17,4	
1 Atm.	38,6	27,3	250 "		28,2
2 "	39,2		410 "	21,8	
3 "		31,9	1 Atm.	28,6	43,3
5 "	41,3	32,9	3 "		59,6
			5 "		67,9

Stickstoffoxydul

Druck	Abs. in %		
	$\lambda = 4,45 \mu$		$\lambda = 4,0 \mu$
	x	x	x
4 mm	4,3		
15 "		16,5	
50 "	12,5	29,2	
100 "	18,1		12,8
200 "	22,2	43,2	18,5
400 "		50,4	21,3
440 "	27,9		
2 Atm.	33,1	55,8	24,2
5 "	33,7	55,8	24,9

1) E. v. Bahr, Diss. Upsala 1908.

Tabelle 8.

Schwefelkohlenstoff			Acetylen		
Druck	Abs. in %		Druck	Abs. in %	
	$\lambda = 4,6 \mu$	$\lambda = 6,7 \mu$		$\lambda = 3,1 \mu$	
5 mm	x	x	35 mm	xx	xx
50 "	12,0	11,2	75 "	16,2	
100 "	14,4	22,1	105 "	21,5	28,6
200 "	16,0	28,1	150 "		31,6
300 "	17,1	31,0	230 "	25,4	
400 "	18,1	32,5	300 "		36,1
500 "	18,5		500 "	29,7	
600 "	18,2		565 "		38,8
760 "	18,3	33,0	775 "	32,2	40,8

Äthylen			
Druck	Abs. in %		
	$\lambda = 3,3 \mu$	$\lambda = 5,3 \mu$	$\lambda = 7,0 \mu$
23 mm	xx	xxx	xx
30 "		22,9	
45 "	26,7		23,8
100 "		24,9	
110 "	31,6		28,3
200 "		28,0	
295 "			31,8
300 "		31,7	
760 "	35,5		34,4
	37,2	34,9	33,8

Tabelle 9.

Methan			Ammoniak			Wasserdampf		
Druck	Abs. in %		Druck	Abs. in %		Druck	Abs. in %	
	$\lambda = 3,3 \mu$			$\lambda = 3,0 \mu$	$\lambda = 6,3 \mu$		$\lambda = 2,7 \mu$	
20 mm	xxx	x	35 mm	xx	xx	12 mm	xxx	xxx
70 "	15,1		65 "	12,5	23,7	100 "	2,8	3,2
100 "	18,1		100 "	12,7	26,6	105 "	4,7	
200 "		19,2	200 "	13,5		235 "	7,2	4,6
400 "	22,0	21,2	300 "		31,4	370 "	8,6	
1 Atm.	24,6	24,5	400 "	14,5		405 "		8,5
3 "	29,0	27,5	760 "	15,2	36,2	570 "	10,6	
5 "		40,5				755 "	12,1	12,0



In obigen Tabellen bedeutet x, xx und xxx, daß die Länge der absorbierenden Schicht bzw. 20, 33 und 150 cm gewesen ist. Die Menge des absorbierenden Gases ist für jede Absorptionskolumne konstant gewesen; die Druckerhöhung ist mittels Zuführung von Luft oder Wasserstoff hervorgerufen worden.

Eine graphische Darstellung der „Druckkurven“ der früher untersuchten Gase ist in meiner ersten Mitteilung<sup>1)</sup> gegeben. Vergleicht man nun sämtliche erhaltene Kurven miteinander, so findet man, daß ein Gas, dessen Moleküle groß sind, im allgemeinen seine höchste Absorptionsfähigkeit eher erreicht als ein Gas mit kleineren Molekülen. Die Molekulargrößen kann man nach der kinetischen Gastheorie aus den Werten der inneren Reibung ( $\eta$ ) berechnen, und es zeigt sich, daß das Quadrat des Molekulardurchmessers ( $r$ ) proportional  $\sqrt{m}/\eta$  ist, wenn  $m$  das Molekulargewicht bedeutet. In Tab. 10 ist dieser Wert  $\sqrt{m}/\eta$  für die untersuchten Gase berechnet worden. Die Werte von  $\eta$  sind Landolts und Börnstens Tabellen für eine Temperatur von 0° entnommen. Für Acetylen, Stickstoffperoxyd, Ozon und Methylalkohol habe ich keinen Wert von  $\eta$  gefunden.

Tabelle 10.

Gas	$\frac{\sqrt{m}}{\eta} \cdot 10^{-4}$	Gas	$\frac{\sqrt{m}}{\eta} \cdot 10^{-4}$
Benzol . . . . .	12,5	Kohlensäure . .	4,69
Äther . . . . .	12,5	Wasserdampf . .	4,69
Schwefelkohlenstoff	9,44	Chlorwasserstoff .	4,38
Methyläther . . .	7,49	Ammoniak . . .	4,31
Schwefeldioxyd . .	6,53	Methan . . . . .	3,85
Äthylen . . . . .	5,48	Kohlenoxyd . . .	3,25
Stickstoffoxydul . .	4,71		

Werden die untersuchten Gase nach dem Druck geordnet, den sie erfordern, damit die Absorption ihren größten Wert erreiche, so erhält man nahezu dieselbe Reihenfolge wie in der obigen Tabelle. Die Zunahme der Absorption endet bei Schwefeldioxyd bei 3—400 mm, bei Äthylen, Stickstoffoxydul

1) E. v. Bahr, l. c.

und Kohlensäure bei ungefähr 1 Atm., bei Wasserdampf, Chlorwasserstoff und Ammoniak ( $\lambda = 6,3 \mu$ ) nimmt die Absorption noch bei 1 Atm. beträchtlich zu, bei Methan und Kohlenoxyd noch bei 5 Atm. Methyläther und die Dämpfe von Äther und Benzol — die mit den größten Molekülen — zeigen keine Änderung ihrer Absorption zwischen Drucken von 1 oder 5 bis zu 760 mm. Vielleicht ist die Ursache nur darin zu suchen, daß diese Gase schon bei noch niedrigeren Drucken ihre Maximalabsorption erreicht haben.

Eine Ausnahme von der obigen Regel macht der Schwefelkohlenstoff, dessen Absorption bis zu ungefähr 500 mm zunimmt, obwohl die Moleküle nach Tab. 10 größer als die von Schwefeldioxyd und Methyläther sein sollten. Indessen ist man kaum berechtigt, die Formeln der kinetischen Gastheorie auf Dämpfe anzuwenden, die sich ja weit von dem idealen Gaszustand befinden. Tut man es doch, so erhält man wahrscheinlich zu große Werte der Moleküle.<sup>1)</sup> Auch für Wasserdampf sollte die aus Tab. 10 berechnete Molekulargröße zu groß sein, was besser mit den hier vorliegenden Resultaten übereinstimmt, da die Zunahme der Absorption des Wasserdampfes länger als die der Kohlensäure fortfährt.<sup>2)</sup>

Wie oben erwähnt, habe ich keine Berechnung für das Stickstoffperoxyd ausführen können. Fig. 2 zeigt jedoch, daß das größere Molekül  $N_2O_4$  eher seine Maximalabsorption erreicht als das kleinere Molekül  $NO_2$ .

Daß die Molekulargröße auf die Form der Druckkurven einwirken kann, darf nicht Verwunderung erwecken. Die Ursache des Einflusses des Druckes auf die Absorption besteht wahrscheinlich darin, daß die Molekularstöße eine Dämpfung auf die in den Molekülen schwingenden Partikeln ausüben und dadurch die Schwingungsenergie zum Teil in Wärme umwandeln. Bei demselben Gesamtdruck muß aber

1) Vgl. hierüber J. K. Jeans, Phil. Mag. 8. p. 692. 1904.

2) Sutherland hat angegeben (Phil. Mag. 19. p. 25. 1910), daß  $r^2$  nicht mit  $\frac{V_m}{\eta}$ , sondern mit  $\frac{V_m}{\eta} \left(1 + \frac{C}{T}\right)^{-1/2}$  proportional sein soll, wo  $T$  die absolute Temperatur,  $C$  für jeden Stoff eine Konstante ist. Den von Sutherland berechneten Werten nach zu urteilen, dürfte diese Korrektur jedoch nicht die Reihenfolge der Gase wesentlich ändern.

ein größeres Molekül öfter mit anderen Molekülen zusammenstoßen als ein kleineres, und die Dämpfung kann darum für jene schon bei niedrigen Drucken beträchtlich werden. Indessen kann man nicht verlangen, quantitative Resultate aus einem Vergleich zwischen Molekulargröße und der Form der „Druckkurven“ zu erhalten. Es ist ja wenigstens sehr wahrscheinlich, daß die Einwirkung des Druckes auf die Absorption auch von der inneren Konstitution der Moleküle abhängig sei. So scheint es mir z. B. sehr plausibel, daß der Molekularstoß eine geringere Dämpfung hervorbringt, wenn die quasielastische Kraft, die die schwingenden Partikeln in ihrer Gleichgewichtslage festhält, stärker ist. Es kann daher von Interesse sein, daran zu erinnern, daß nach den Untersuchungen von J. Koch<sup>1)</sup> über die Dispersion der Gase, die quasielastische Kraft bei Kohlenoxyd und Methan bedeutend stärker als bei Kohlenäure ist.

## II. Die qualitative Änderung der Absorption.

In der vorigen Mitteilung wurde erwähnt, daß keine Verschiebung oder Ausbreitung der Absorptionsbanden bei Änderung des Druckes beobachtet worden war, und daß besondere Versuche ergeben hatten, daß die qualitative Änderung überhaupt wenigstens für Kohlenoxyd sehr unbedeutend ist.

Bei diesen letzteren Versuchen wurden zwei Absorptionsrohre hintereinander gesetzt. Das eine ( $A$ ) wurde mit Kohlenoxyd bis zu einem gewissen Drucke ( $p_1$ ) gefüllt, und die Absorption ( $\alpha$ ) wurde bestimmt. Eine neue Absorptionsbestimmung wurde ausgeführt, nachdem auch das andere Rohr ( $B$ ) mit Kohlenoxyd bis zu demselben Druck gefüllt worden war (Abs. =  $\beta$ ). Danach wurde Rohr  $A$  von dem größten Teil seines Kohlenoxyds befreit, mittels Zuführung von Wasserstoff wurde aber der Druck und dadurch auch die Absorptionsfähigkeit des restierenden Kohlenoxyds erhöht, bis die Gesamtaborption beider Rohre wieder den Wert  $\beta$  erreicht hatte. Dies konnte natürlich erst der Fall sein, wenn der Druck im Rohr  $A$  ( $p_2$ ) beträchtlich den Druck im Rohr  $B$  über-

1) J. Koch, Acta Reg. Soc. Upsal. (IV) 2. Nr. 5. 1909.

stieg. Schließlich wurde das Rohr *B* evakuiert und die Absorption noch einmal bestimmt.

Zweimal war also eine Absorption  $= \beta$  erhalten, das erste mal hatten aber die beiden Rohre denselben Druck, und da natürlich auch qualitativ dieselbe Absorption, das zweitemal hatte das Rohr *A* dagegen einen bedeutend höheren Druck als *B*. Sollten die Rohre auch im letzteren Falle eine qualitativ gleiche Absorption haben, müßte man  $\gamma = \alpha$  haben, im entgegengesetzten Falle  $\gamma < \alpha$ .

Bei den ersten Versuchen dieser Art wurde  $\gamma$  zwar immer etwas geringer als  $\alpha$  gefunden, die Differenz war aber unbedeutend und konnte zum Teil daraus erklärt werden, daß es sehr schwierig war, das Rohr *A* bei den höchsten Drucken (3—5 Atm.) absolut dicht zu halten.

Die Versuche sind deshalb wiederholt worden. Als Versuchsgas wurde diesmal das Stickstoffoxydul gewählt. Wie man aus Tab. 7 ersieht, hat dieses Gas bei  $\lambda = 4,45 \mu$  eine sehr starke Absorption, die mit dem Drucke bis zum Atmosphärendruck beträchtlich zunimmt. Den Rohren *A* und *B* wurden dieselben Dimensionen gegeben, eine Länge von 15, ein Durchmesser von 4 cm. Im übrigen waren die Versuchsanordnungen dieselben wie früher. Die Resultate sind in der nachstehenden Tab. 11 aufgeführt.

Bei den Versuchen ist  $\beta_2$  immer etwas größer als  $\beta_1$  gemacht worden, um dadurch die Sicherheit zu gewinnen, daß der wirkliche Absorptionswert nicht geringer als der früher erhaltene sei. Wenn dem so wäre, muß ja nämlich  $\gamma$  kleiner als  $\alpha$  ausfallen, es mag eine qualitative Änderung bewirkt worden sein oder nicht.

Trotzdem  $\beta_2$ , wie erwähnt, immer größer als  $\beta_1$  ist, ersieht man aus der Tabelle, daß  $\gamma$  einen bedeutend kleineren Wert als  $\alpha$  hat, wenn der ursprüngliche Druck ( $p_1$ ) nur 10 oder 25 mm gewesen ist. Die Erhöhung des Druckes hat also hier sicherlich eine qualitative Änderung der Absorption bewirkt. Für  $p_1 = 50$  mm scheint dasselbe zu gelten, die Differenz zwischen  $\alpha$  und  $\gamma$  ist aber so gering, daß das Resultat kaum als sicher betrachtet werden kann, und wenn der Anfangsdruck bis auf 70—80 mm gestiegen ist, kann eine qualitative Änderung nicht mehr beobachtet werden. Wie man

Tabelle 11.

Druck in mm		$\alpha$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\gamma$
$P_1$	$P_2$				
80	290	32,8	41,0	41,7	34,0
	650	34,1	42,5	42,8	35,8
70	760	40,4	48,1	48,6	44,4
50	265	29,7	37,7	37,7	29,4
	315	31,5	38,3	38,5	30,4
	210	28,6	36,5	36,8	26,8
	650	35,3	42,6	42,8	35,5
	760	34,9	42,7	43,1	35,3
	725	35,5	42,7	43,0	35,3
	570	35,3	42,5	42,6	34,6
	580	36,2	42,3	42,5	34,9
25	560	18,1	23,3	23,5	16,0
	660	22,3	28,8	29,7	20,0
	600	19,8	27,2	27,9	16,9
	680	21,1	27,1	27,4	17,7
	560	17,0	21,5	21,5	14,1
10	660	10,0	14,0	15,3	9,0

aus Tab. 7 ersieht, ist doch die quantitative Änderung der Absorption noch zwischen den Drucken 70 und 760 mm ziemlich bedeutend.

Die Versuche zeigen also: 1. daß eine Druckerhöhung nicht nur eine *quantitative*, sondern auch eine *qualitative* Änderung der Absorption des Stickstoffoxyduls bewirkt; 2. daß die qualitative Änderung der Absorption nur bei niedrigen Drucken bedeutend ist. Dieses Resultat läßt sich gut mit der Annahme vereinigen, daß das Absorptionsband des Stickstoffoxyduls bei sehr niedrigen Drucken aus feinen Linien besteht, die aber bei Erhöhung des Druckes sich rasch ausbreiten, so daß sie schon bei einem Druck von 50 mm zusammengefallen sind.

Upsala, Physik. Inst. d. Univ., Juni 1910.

(Eingegangen 1. Juli 1910.)

**7. Über die Zersetzung  
des Ozons durch ultraviolettes Licht;  
von Eva von Bahr.**

In dieser Zeitschrift berichtet Hallwachs<sup>1)</sup> über einen Versuch, der zeigen sollte, daß die Goldsteinsche Methode, Ozon hervorzubringen, bei sehr geringen Konzentrationen nicht ihren vollen Wirkungsgrad behält. Als Hallwachs bei Druck unter 1 mm den Ozongehalt nach Meyer<sup>2)</sup> durch Untersuchung der Absorption im Ultraviolett bestimmte, fand er nämlich eine bedeutend geringere Menge von Ozon, als sie vorhanden gewesen wäre, wenn aller Sauerstoff bei der Entladung in dem Geisslerrohr in Ozon umgewandelt wäre.

Nun kann es aber in Frage gezogen werden, ob man wirklich mit Recht die von Meyer bei atmosphärischem Druck gefundenen Absorptionswerte für eine Bestimmung des Ozongehaltes bei niedrigen Drucken gebrauchen kann. Wie in einem vorhergehenden Aufsatz<sup>3)</sup> gezeigt ist, steigt bei Ozon wie bei den meisten anderen Gasen die Absorptionsfähigkeit im Ultrarot ganz beträchtlich mit dem Drucke. Daß eine ähnliche Erscheinung auch im Ultraviolett vorkommen kann, ist von Wood<sup>4)</sup> bei der Absorption durch Quecksilberdampf gezeigt worden. Es liegt da nahe anzunehmen, daß auch die ultraviolette Absorption des Ozons mit dem Drucke zunimmt, und daß man hier den Grund für die mangelnde Übereinstimmung bei den Hallwachsschen Versuchen finden kann.

Die Untersuchungen, die ich neulich ausgeführt habe, um festzustellen, inwieweit diese Annahme berechtigt sei, haben

1) W. Hallwachs, Ann. d. Phys. 30. p. 602. 1909.

2) E. Meyer, Ann. d. Phys. 12. p. 849. 1903.

3) E. v. Bahr, Ann. d. Phys. 33. p. 585. 1910.

4) R. W. Wood, Phil. Mag. 18. p. 243. 1909.

mir keine entscheidende Antwort auf diese Frage gegeben. Da die Versuche indessen einige — wie ich glaube — nicht früher beobachtete Erscheinungen betreffs der Einwirkung ultravioletten Lichtes auf Ozon gezeigt haben, will ich hier einen kurzen Bericht darüber geben.

Mittels Linsen und Prisma aus Flußspat wurde ein Spektrum von dem Lichte einer Quarz-Quecksilberlampe gebildet. Die Intensität der stärksten von den Quecksilberlinien im Ultraviolett ( $\lambda = 254 \mu\mu$ ) wurde mittels des lichtelektrischen Stromes bestimmt, der bei der Belichtung mit der besprochenen Wellenlänge zwischen einem 0,8 mm breiten Platinstreifen und einem gegenüber gestellten, mit Spalt versehenen Metallschirm entstand. Der Platinstreifen war hierbei auf 216 Volt geladen, der Schirm durch einen Widerstand von  $10^{10}$  Ohm zur Erde abgeleitet. Die Spannungsdifferenz zwischen den Endpunkten dieses Widerstandes wurde mittels eines Quadrantelektrometers gemessen. Sowohl die Linsen und das Prisma, als der Platinstreifen mit Schirm befanden sich in einem durch eine Flußspatplatte verschlossenen Glasrohr, welches bei den Versuchen bis zu einem Druck von 3 mm evakuiert wurde. Diese Versuchsanordnung, die mir freundlichst von Hrn. Kand. S. Werner überlassen wurde, war von ihm früher bei einer Untersuchung über den lichtelektrischen Effekt benutzt worden, wobei auch die Proportionalität zwischen den Ausschlägen des Elektrometers und der Intensität der Strahlung kontrolliert worden war.

Zwischen der Lampe und der oben beschriebenen Anordnung befand sich ein 20 cm langes Absorptionsrohr, das auf beiden Seiten mit 9 mm dicken Quarzplatten verschlossen war. Elektrolytisch dargestellter Sauerstoff wurde durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet und durch ein Ozonrohr in das Absorptionsrohr eingeleitet. Dieses stand außerdem mit der Luftpumpe und durch Trockenrohr mit der äußeren Luft in Verbindung. Zur Bestimmung des Druckes wurde ein geschlossener Schwefelsäuremanometer zwischen dem Absorptionsrohr und dem Ozonrohr eingeführt, doch so, daß er mittels Hähnen nach jeder Seite abgeschlossen werden konnte. Auf dieselbe Weise wurde auch ein gewöhnlicher Hg-Manometer zwischen dem Absorptionsrohr und dem Zuleitungsrohr für die äußere Luft angebracht.

Die Quarzlampe wurde an eine Akkumulatorenbatterie von 110 Volt gekoppelt. Ihre Polspannung betrug bei den Versuchen 82 Volt, die Stromstärke 2 Amp.

Die Absicht war nun die, Absorptionsbestimmungen auf gewöhnliche Weise auszuführen durch Ablesen der Ausschläge des Elektrometers 1. für evakuiertes Rohr, 2. wenn dieses mit ozonisiertem Sauerstoff bis zu einem Druck von z. B. 15 mm gefüllt worden war, 3. nachdem der Druck mittels Zuführung von Luft vergrößert war, und schließlich der Kontrolle wegen noch einmal mit evakuiertem Rohr. Es zeigte sich indessen sogleich, daß das ultraviolette Licht eine so starke Desozonierung bewirkte, daß man keinen konstanten Wert für die Absorption erreichen konnte, auch wenn das Rohr jedesmal nur die zur Ablesung des ersten Ausschlages des Elektrometers nötige Zeit (ungefähr 15 Sek.) beleuchtet wurde. Die Versuche wurden deshalb im allgemeinen so ausgeführt, daß die Ausschläge zu bestimmten Zeiten, z. B. jede halbe Minute, abgelesen wurden, während das Rohr kontinuierlich beleuchtet war. Einige von den auf diese Weise erhaltenen Wertserien sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

I			II			III		
15 mm O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>			75 mm O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>			400 mm O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>		
Zeit in Min.	Abs. in %	Ozon- gehalt	Zeit in Min.	Abs. in %	Ozon- gehalt	Zeit in Min.	Abs. in %	Ozon- gehalt
0	64,0	210	0	89,3	500	0	51,9	148
0,5	50,0	140	3	82,3	375	5	42,8	113
1,0	38,0	97	6	72,6	270	7	39,7	103
1,5	28,0	65	9	61,4	195	8	36,7	93
2,0	20,5	43	12	49,3	138	9	34,9	88
2,5	15,0	32	15	39,5	102	12	31,3	77
3,0	12,0	25	18	29,6	71	14	28,8	68
3,5	8,0	17	21	22,1	50			
4,0	5,0	10	24	15,7	33			
4,5	3,0	6	27	11,0	23			



Tabelle 2.

IV			V			VI		
15 mm O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + Luft bis 45 mm			15 mm O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + Luft bis 100 mm			15 mm O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>		
Zeit in Min.	Abs. in %	Ozon- gehalt	Zeit in Min.	Abs. in %	Ozon- gehalt	Zeit in Min.	Abs. in %	Ozon- gehalt
0	80,0	349	0	79,5	340	0	78,1	335
0,5	70,8	255	0,5	66,1	224	0,5	65,0	217
1,0	56,7	171	1	53,9	157	1,0	57,6	148
1,5	42,6	113	2	50,6	144	1,5	37,5	96
2,5	35,1	87	3	48,6	135	2,5	23,2	52
3,5	30,4	75	6	41,0	107	3,5	13,8	30
4,5	25,7	59	9	36,6	93	4,5	7,4	16
6,5	16,8	35	15	26,6	62	5,5	4,4	10
8,5	11,2	23	21	17,8	38	6,5	2,5	6
10,5	5,6	13	27	11,1	24			
12,5	3,7	8	33	6,3	14			

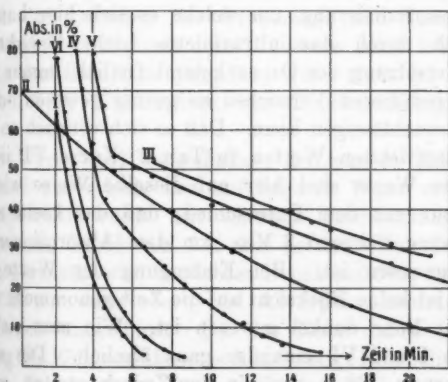


Fig. 1.

Die Kurven I, II und III repräsentieren Serien, wo der Druck in dem Absorptionsrohr die ganze Zeit konstant gleich 15, 75 und 400 mm gewesen ist; die Kurven IV und V Serien,

wo nach einigen Ablesungen der Druck mittels Zuführung von Luft von 15 mm bis auf 45 bzw. 100 mm erhöht worden ist.

Wie man sieht, kommt in den letzten Kurven keine Diskontinuität bei der Erhöhung des Druckes vor, d. h. die Absorption hat mit dem Drucke nicht merkbar zugenommen. Ebenso wenig habe ich eine solche Zunahme beobachten können, wenn der Druck von 15 bis auf 760 mm erhöht wurde. Wenn überhaupt eine Veränderung der Absorption mit dem Drucke hier vorkommt, so muß sie doch jedenfalls bedeutend geringer sein als in dem ultraroten Spektrum, oder auch macht sie sich erst bei Drucken unter 15 mm geltend.

Bei der hier gebrauchten Versuchsanordnung zeigte es sich indessen zwecklos, die Versuche weiter herab bis zu einem Druck von 1 mm oder noch weniger fortzusetzen, da die Desozonisierung bei niedrigen Drucken so stark wurde, daß das Ozon zum größten Teil verschwand, ehe es möglich war, Werte zu erhalten. Aus Tab. 1 und 2 und Fig. 1 geht nämlich hervor, daß der Druck eine besonders starke Einwirkung auf die Desozonisierung hat, indem diese bei abnehmendem Druck rasch zunimmt.

Die Desozonisierung, um welche es sich hier handelt, ist ausschließlich durch das ultraviolette Licht bewirkt. Eine spontane Zersetzung des Ozons kommt freilich immer vor, sie ist jedoch bei diesen Versuchen so gering gewesen, daß man sie ganz vernachlässigen kann. Daß es sich wirklich so verhält, geht aus den letzten Werten in Tab. 2 (Kurve VI in Fig. 1) hervor. Die Werte sind hier auf dieselbe Weise wie früher erhalten, nur mit dem Unterschied, daß das Licht zwischen jeder Ablesung während 3 Min. von dem Absorptionsrohr abgeschildert gewesen ist. Bei Eintragung der Werte in das Diagramm ist keine Rücksicht auf die Zeit genommen, während welcher das Rohr dunkel gewesen ist. Wie man sieht, sind die Kurven I und VI einander ganz ähnlich. Die spontane Desozonisierung, die ja auch in den Zwischenzeiten, wenn das Rohr nicht beleuchtet war, fortgehen mußte, ist keineswegs merkbar.

Dasselbe Resultat wurde erreicht, als der vorher gebrauchte Zinkschirm durch eine Glasplatte von 1,5 mm Dicke ersetzt wurde. Die desozonisierenden Strahlen werden also

von einer derartigen Platte vollständig absorbiert, weshalb ihre Wellenlänge geringer als  $300\ \mu\mu$  sein muß. In der Tat ist es auch sehr wahrscheinlich, daß die Desozonisierung von Strahlen hervorgebracht ist, deren Wellenlängen sich zwischen  $230$  und  $290\ \mu\mu$  befinden, d. h. den von Meyer<sup>1)</sup> gefundenen Grenzen für das starke Absorptionsband des Ozons, das sein Maximum bei  $257\ \mu\mu$  hat. Regener<sup>2)</sup> hat auch gezeigt, daß die Wellenlänge der wirksamen Strahlen länger als  $200\ \mu\mu$  ist. Sie können da nicht in nennenswertem Grade von der Luft absorbiert werden, was ja sonst die größere Stabilität des Ozons bei der Luftzufuhr in dem Absorptionsrohr erklären könnte. Bei einigen Versuchen wurde auch die Entfernung zwischen der Lampe und dem Absorptionsrohr von  $8$  bis auf  $35\text{ cm}$  vergrößert. Die Intensität der Wellenlänge  $254\ \mu\mu$  wurde hierdurch um  $\frac{1}{3}$  vermindert, die Desozonisierung nahm in derselben Proportion ab, eine weitere Verminderung zufolge der vergrößerten Luftschicht war aber nicht zu bemerken.

Die bei den höheren Drucken größere Stabilität des Ozons könnte vielleicht in dem vermehrten Partialdruck des Sauerstoffs ihre Ursache haben, d. h. die Desozonisierung sollte eine Funktion des zwischen der Ozonmenge und Sauerstoffmenge bestehenden Verhältnisses sein. Indessen habe ich keine Veränderung der Resultate gefunden, wenn statt der Luft reiner Sauerstoff oder Kohlensäure zur Druckerhöhung gebraucht wurde.

Die Werte des Ozongehaltes, die man in Tab. 1 und 2 findet, sind nur relativ und auf folgende Weise erreicht. Das Absorptionsrohr wurde mit schwach ozonisiertem Sauerstoff bis zu einem Druck von  $745\text{ mm}$  gefüllt. Nachdem die Absorption bestimmt war, wurde der Druck auf  $600, 500, 400$  usw. bis auf  $35\text{ mm}$  vermindert, und Absorptionsbestimmungen für jeden Druck ausgeführt. Da das Rohr dabei nur die zur Ablesung der Elektrometerrausschläge nötige Zeit belichtet wurde, und der Druck während des größten Teiles der Versuche relativ hoch war, ist die Desozonisierung unbedeutend gewesen, und man kann annehmen, daß der Ozongehalt die ganze Zeit

1) E. Meyer, l. c.

2) E. Regener, Ann. d. Phys. 20. p. 1033. 1906.

dem Drucke proportional gewesen ist. Werden die erhaltenen Werte (Tab. 3) graphisch dargestellt, so erhält man daher eine Kurve, wo für jeden einzelnen Absorptionswert der entsprechende Druck einen relativen Wert des Ozongehaltes gibt.

Tabelle 3.

Druck	Absorption	Druck	Absorption
745 mm	92,2	200 mm	62,0
600 "	91,7	100 "	39,2
500 "	89,1	50 "	23,3
400 "	83,8	35 "	16,7
300 "	76,2		

Was die absolute Ozonmenge betrifft, so ist sie in dem am stärksten ozonisierten Sauerstoff nach Meyer zu 1 Proz. berechnet. Indessen habe ich nach diesen Versuchen mittels der Jodkaliummethode ozonisierten Sauerstoff, der auf dieselbe Weise wie früher dargestellt war, analysiert und im Durchschnitt einen Ozongehalt von 3 Proz. gefunden. Auch hier findet man also eine mangelnde Übereinstimmung von ungefähr derselben Größe wie bei den Hallwachsschen Versuchen. Die Ursache kann jedoch hier möglicherweise die sein, daß die gemessene Strahlung nicht genügend homogen gewesen ist.

Wenn man die Werte des Ozongehaltes in Tab. 1 und 2 näher untersucht, so findet man, daß man die Ozonmenge  $P$  für irgend einen Zeitpunkt  $= P_0 e^{-\alpha t}$  setzen kann, wo  $t$  die Zeit der Belichtung,  $P_0$  der Ozongehalt, wenn  $t = 0$ , und  $\alpha$  eine Funktion des Druckes ist. Die durch das ultraviolette Licht bewirkte Desozonisierung ist also bei konstantem Druck der vorhandenen Ozonmenge proportional. Die Reaktion muß also eine monomolekulare sein, was nach Warburg<sup>1)</sup> bei der spontanen Desozonisierung nicht der Fall ist.

$\alpha$  ist aus sämtlichen mit konstanter Belichtung ausgeführten Versuchen berechnet worden, wobei die Minute als Zeiteinheit gewählt worden ist (Tab. 4, Fig. 2). In Fig. 2 sind

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. 9. p. 1295. 1902.

die Werte mit  $\bullet$ ,  $\times$  oder  $\odot$  bezeichnet, je nachdem zur Druck-  
erhöhung Sauerstoff, Luft oder Kohlensäure gebraucht worden ist.

Tabelle 4.

Druck in mm	$\alpha$	Druck in mm	$\alpha$	Druck in mm	$\alpha$
75	0,12	250	0,064	10	1,07
15	0,90	15	0,93	50	0,23
15	0,85	80	0,13	15	0,69
30	0,29	15	0,81	15	0,74
110	0,084	45	0,23	10	1,23
400	0,058	15	0,88	15	0,68
700	0,062	25	0,46	15	0,74
700	0,059	100	0,069	100	0,078
50	0,18	15	0,68	60	0,12
15	0,85	15	0,77	30	0,25

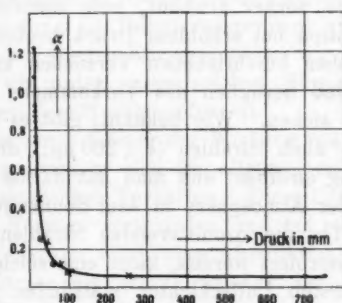


Fig. 2.

Wie man sieht, nimmt  $\alpha$  anfangs äußerst schnell mit zunehmendem Druck ab, um sich nachher einem konstanten Wert zu nähern, den es schon bei einem Druck von ungefähr 200 mm erreicht.

Vielleicht kann man die Einwirkung des Druckes auf die Desozonisierung durch die Molekularstöße erklären. Die Zersetzung des Ozons muß wohl nämlich darin ihre Ursache haben, daß die kleinen Partikeln der Moleküle, die durch das einfallende Licht in Schwingung versetzt werden, in eine so starke Bewegung geraten, daß die zusammenhaltende Kraft des Moleküls überwunden wird. Wenn das Molekül aber,

ehe der kritische Augenblick erreicht ist, mit einem anderen Molekül zusammenstößt, werden die Schwingungen gedämpft, und die Zersprengung wird vermieden.

Im ersten Falle sollte die Schwingungsenergie der resonanzfähigen Partikeln in translatorische Energie *der verschiedenen Molekulartheile* umgewandelt werden, im letzteren sollte sie durch den Stoß in translatorische Energie *ganzer Moleküle* übergehen. Wenn in beiden Fällen dieselbe Energiemenge aus der Strahlung aufgenommenen wird, ist die Absorption von der Anzahl der Zusammenstöße, d. h. vom Druck unabhängig. Sollte aber keine Zersetzung vorkommen, wäre eine wirkliche Absorption nur durch die Molekularstöße möglich, und sie müßte im Ultraviolett ebensowohl wie im Ultrarot von dem Drucke beeinflusst werden. Für den Quecksilberdampf, dessen Moleküle einatomig sind, ist dies wahrscheinlich der Fall, und hier hat auch Wood, wie vorher erwähnt, eine Zunahme der ultravioletten Absorption bei erhöhtem Druck beobachtet.

Aus den oben beschriebenen Versuchen kann man nun auch einen Schluß bezüglich des Vorkommens des Ozons in der Atmosphäre ziehen. Wie bekannt, gibt es in dem ultravioletten Lichte auch Strahlen ( $\lambda < 200 \mu\mu$ ), die eine ozonisierende Wirkung ausüben, und man hat darum angenommen, daß der Ozon der Atmosphäre in dem Sonnenlicht seinen Ursprung habe. Da die ozonisierenden Strahlen aber kräftig von der Luft absorbiert werden, kann eine solche Ozonbildung nur in den obersten Luftschichten stattfinden. Indessen ist der Druck in diesen Luftschichten gering und also die desozonisierende Wirkung des Sonnenlichtes sehr stark, weshalb es kaum wahrscheinlich ist, daß eine beträchtliche Menge Ozon hier entstehen kann.

Upsala, Physik. Inst. d. Univ., Juni 1910.

(Eingegangen 1. Juli 1910.)

## 8. *Der starre Körper und das Relativitätsprinzip;* von *W. v. Ignatowsky.*

### § 1. Allgemeine Bemerkungen.

Das Relativitätsprinzip, in seiner Grundidee so einfach, fordert gerade deshalb eine genaue Definition derjenigen Begriffe, die wir als elementar zu betrachten gewohnt sind. So muß der Begriff der Zeitmessung, der Maßstäbe, der Art und Weise der Messung usw. streng definiert werden, um eine folgerichtige Anwendung des Relativitätsprinzips zu sichern. Auch in bezug auf den starren Körper müssen wir zu allererst feststellen, was wir unter einem solchen Körper verstehen und wie ein solcher Begriff entstanden ist.

Wenn wir einen Körper der Wirkung von äußeren Kräften unterziehen, so wird er sich im allgemeinen deformieren, je nach seinem elastischen Verhalten. Diese Deformation ist bei verschiedenen Körpern verschieden und bei einigen sogar sehr gering. Wir machen dann eine Abstraktion und bezeichnen denjenigen Körper als starr, welcher bei Einwirkung von äußeren Kräften keine Deformation erleidet.

Bewegt sich ein Körper, so kann dies nur infolge von äußeren Kräften geschehen. Wir wissen, daß die Wirkung dieser äußeren Körper sich in dem Körper mit einer Geschwindigkeit fortpflanzt, die von seinen elastischen Konstanten abhängt, und zwar mit einer um so größeren Geschwindigkeit, je steifer, je starrer der Körper ist. Wir machen nun eine zweite Abstraktion, indem wir annehmen, daß bei einem absolut starren Körper diese Geschwindigkeit unendlich groß ist, möge der Körper sich bewegen wie er will, und daß die Form des Körpers bei der Bewegung erhalten bleibt. Infolgedessen wird eine beliebige endliche Strecke innerhalb des Körpers, bei der Bewegung des letzteren, ungeändert bleiben



und auch wird die Geschwindigkeit der Volumendilatation div<sub>v</sub> ständig gleich Null sein.

Nun möchte man aber auch den starren Körper vom Standpunkte des Relativitätsprinzips aus definieren. Von diesem Standpunkte aus sind aber beide Abstraktionen unhaltbar, denn das Relativitätsprinzip ergibt, daß wir im allgemeinen bei der Bewegung eines Körpers eine Dilatation beobachten werden und daß Geschwindigkeiten, beurteilt von verschiedenen Koordinatensystemen aus, verschieden ausfallen können. Deshalb kann eine Geschwindigkeit, die für uns unendlich groß ist, einem bewegten Beobachter als endlich erscheinen.

Um jetzt eine Abstraktion zu schaffen, die dem Relativitätsprinzip angepaßt ist und zur Definition eines starren Körpers dienen kann, verfährt man folgendermaßen.<sup>1)</sup>

Wir denken uns im Raum unendlich viele Koordinatensysteme, welche sich von einem aus beurteilt (von uns aus, vom System  $K$ ) alle translatorisch, nach allen möglichen Richtungen und mit allen möglichen *konstanten* Geschwindigkeiten bewegen. Verfolgen wir die Bewegung irgend eines Punktes, so wird derselbe in einem bestimmten Moment  $t$  in bezug auf eines der obigen Systeme gleiche Geschwindigkeit nach Richtung und Größe haben, also im Moment  $t$  zu diesem Koordinatensystem ruhen. Dieses Ruhekoordinatensystem bezeichnen wir mit  $K'$ . Es wird also der Punkt während seiner Bewegung in bezug auf alle aufeinanderfolgenden Ruhesysteme hintereinander in Ruhe sein. Man bezeichnet diese Art der Betrachtungsweise als eine Transformation auf Ruhe.<sup>2)</sup>

Betrachten wir jetzt einen Körper, der in bezug auf uns ruht und zugleich starr sein soll. Dieser Körper wird jetzt in Bewegung gesetzt. Verfolgen wir jetzt die Bewegung eines Punktes des Körpers. Wir können, nach dem Vorhergehenden, den Punkt immer auf Ruhe transformieren.

Nun ist es naheliegend zu fragen, ob es nicht möglich ist, daß für den gestrichenen Beobachter auf  $K'$  der ganze Körper ruhend erscheint in einem Moment  $t'$ , nach seiner

1) Vgl. M. Born, Ann. d. Phys. 30. p. 1. 1909; G. Herglotz, Ann. d. Phys. 31. p. 393. 1910; F. Noether, Ann. d. Phys. 31. p. 919. 1910.

2) H. Minkowski, Nachr. d. k. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, math.-phys. Kl. p. 65. 1908.



Uhr gemessen, und zugleich alle Entfernungen zwischen zwei beliebigen Punkten des Körpers dieselbe Größe haben, wie für den ruhenden Beobachter, zu der Zeit, als der Körper noch ruhte.

Anschließend an diese Frage wollen wir eine Überlegung anstellen, die uns auch für das Folgende von Nutzen sein wird. Es seien  $P_1$  und  $P_2$  (Fig. 1) zwei, in bezug auf  $K$ , feste Punkte, die auf einer Geraden liegen, parallel dem Einheitsvektor  $c_0$ , welcher die Richtung der Bewegung des Systems  $K'$  angibt. Die Geschwindigkeit von  $K'$  in bezug auf  $K$  ist  $q$ . Die Entfernung  $P_1 P_2$  ist, gemessen im System  $K$ , gleich  $x_2 - x_1$ . Der Beobachter im System  $K'$  bewegt sich an den Punkten  $P_1$  und  $P_2$  vorbei und mißt nun, von seinem Standpunkte aus, die Entfernung dieser Punkte. Dabei verfährt er folgendermaßen. Er stellt zwei seiner synchron laufenden Uhren in eine solche Entfernung voneinander, gemessen in der Richtung von  $c_0$ , daß beim Vorbeigehen an den Punkten  $P_1$  und  $P_2$  diese Punkte zu gleicher Zeit (von ihm aus beurteilt) die beiden Uhren treffen.<sup>1)</sup> Die Entfernung der beiden Uhren gibt uns dann die Länge der zu messenden Strecke an. Eine solche Messung wollen wir im folgenden als eine *synchrone* bezeichnen. Durch eine solche synchrone Messung erhält der gestrichene Beobachter für die Strecke  $P_1 P_2$  den Wert  $x_2' - x_1'$ . Nun ist aber bekanntlich



Fig. 1.

$$(1) \quad (x_2' - x_1')p = x_2 - x_1,$$

$$(2) \quad p = \frac{1}{\sqrt{1 - nq^2}}$$

ist und  $n$  eine universelle Raumkonstante<sup>2)</sup> bedeutet, deren Zahlenwert durch die Lichtgeschwindigkeit  $c$  im Vakuum bestimmt wird. Es ist

$$(3) \quad n = \frac{1}{c^2}.$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 895. 1905.

2) Eine ausführliche Begründung, daß  $n$  eine Raumkonstante ist, deren Zahlenwert durch die Lichtgeschwindigkeit bestimmt wird, findet sich in einem Artikel des Verfassers, welcher demnächst in dem „Archiv für Mathematik und Physik“ erscheinen wird.

Andererseits werden die beiden Uhren des gestrichenen Beobachters für den ungestrichenen eine Zeitdifferenz  $t_2 - t_1$  zeigen, die gleich ist

$$(4) \quad t_2 - t_1 = p q n(x_2' - x_1') = q n(x_2 - x_1).$$

Nun betrachten wir ein Medium, das vom Standpunkte der Relativitätstheorie als starr bezeichnet werden soll und das sich folgendermaßen bewegt. Die Geschwindigkeit ist überall parallel der  $X$ -Achse bzw. parallel  $c_0$  und konstant längs der  $YZ$ -Ebene. Wir behandeln das Medium nach der Eulerschen Methode und machen weiter über die Bewegung des Mediums folgende Voraussetzungen. Angenommen im Punkte  $P_1$  ( $x = x_1$  und  $t = t_1$ ) sei die Geschwindigkeit gleich  $q$ . Dann ruht derjenige Punkt des Mediums, in bezug auf  $K'$ , welcher sich gerade im Moment  $t_1$  in  $P_1$  befindet. Außerdem soll sich die Geschwindigkeit  $q$  selbst mit einer Geschwindigkeit

$$(5) \quad V = \frac{1}{n q}$$

längs  $c_0$  fortpflanzen und zwar auf eine endliche Strecke, d. h. nach einer Zeit

$$\frac{x_2 - x_1}{V} = q n(x_2 - x_1)$$

ist im Punkte  $P_2$  die Geschwindigkeit auch gleich  $q$ . Wir werden später sehen, daß so ein Fall möglich ist. Diese Zeitdauer  $q n(x_2 - x_1)$  ist aber gleich derjenigen in (4). Demnach wird einem Beobachter in  $K'$  derjenige Punkt des Mediums, welcher sich zur Zeit  $t_1$  in  $P_1$  befindet und derjenige Punkt des Mediums, welcher sich zur Zeit  $t_2$  in  $P_2$  befindet, in einem Moment  $t'$ , beide als ruhend erscheinen. Da aber  $x_2 - x_1$  beliebig gewählt war, wird dem Beobachter auf  $K'$  das ganze Medium im Moment  $t'$  ruhend erscheinen und da außerdem sich  $K$  von  $K'$  durch nichts voneinander unterscheiden, so werden auch die Entfernungen zwischen irgend welchen zwei Punkten des Mediums, gemessen in  $K'$  im Moment  $t'$ , gleich groß sein mit denjenigen, als das Medium noch ruhte, in bezug auf  $K$ . Demnach müssen wir ein solches Medium nach dem Vorhergehenden, bei Berücksichtigung des Relativitätsprinzips, als ein starres bezeichnen.

Die Geschwindigkeit  $V$  ist aber nichts anderes als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kraftwirkung, von welcher wir anfangs dieses Paragraphen gesprochen haben. Denn durch die Kraft wird dem Körper ein gewisser Impuls, also auch eine Geschwindigkeit, welche sich eben selbst mit der Geschwindigkeit  $V$  fortpflanzt, aufgeprägt. Um die Bedeutung von  $V$  noch klarer hervorzuheben, stellen wir uns vor, es wäre möglich, daß sich eine Uhr längs  $c_0$  mit einer Geschwindigkeit  $V$  bewege. Dann wird sich diese Uhr für den Beobachter auf  $K'$  mit einer unendlich großen Geschwindigkeit fortbewegen, also für ihn zu gleicher Zeit überall vorhanden sein. Das kommt aber auf dasselbe heraus, als wenn der gestrichene Beobachter in seinem System viele synchron laufende und zu ihm ruhende Uhren besitzt. Es ist also sozusagen  $V$  die Geschwindigkeit, welche nötig ist, um die Zeit einzuholen, damit dem Beobachter auf  $K'$  zwei Ereignisse, die an verschiedenen Stellen des Raumes vor sich gehen, gleichzeitig erscheinen.

Wir sehen also aus dem obigen Beispiel, wie schon anfangs dieses Paragraphen bemerkt wurde, daß für einen vom Standpunkte der Relativitätstheorie aus starren Körper die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kraftwirkung im allgemeinen nicht unendlich groß sein wird, sondern endlich und zwar größer als die Lichtgeschwindigkeit. Außerdem ersehen wir, daß zwischen  $V$  und der Bewegung des Körpers ganz bestimmte Beziehungen herrschen müssen, damit der ganze Körper in bezug auf  $K'$  im Moment  $t'$  als ruhend erscheint, d. h. nur in ganz speziellen Fällen wird dies möglich sein.

Wir haben bis jetzt von dem ganzen Körper gesprochen. Nun wird eine solche Behandlungsweise im allgemeinen nicht annehmbar sein. Denn dabei operieren wir, sozusagen, mit Integralen und können deshalb niemals auf die Funktion unter dem Integral schließen. Und in der Tat, bei der Untersuchung eines deformierbaren Körpers, unabhängig vom Relativitätsprinzip, verfahren wir in der Weise, daß wir ein Volumenelement ins Auge fassen, dessen Deformation verfolgen, die Kraftwirkung auf dasselbe zu bestimmen suchen und nachträglich erst über den ganzen Körper integrieren. Dann und nur dann können wir eine Aussage über die Bewegung und den Deformationszustand des ganzen Körpers machen. Genau

so müssen wir verfahren, falls wir das Relativitätsprinzip berücksichtigen wollen, d. h. wir müssen unsere Betrachtungen mit der Untersuchung der Bewegung eines Volumenelementes anfangen.

Nun läßt sich hierbei, bei gewissen Annahmen, die später hervorgehoben werden sollen, folgendes zeigen.

Transformieren wir nur einen Punkt des betrachteten Volumenelementes auf Ruhe, so ist für einen Beobachter auf  $K'$  die Entfernung irgend welcher zweier Punkte innerhalb des Volumenelementes, gemessen zur Zeit  $t$  und auch der Winkel zwischen zwei solchen Entfernungen, dieselben, wie für den ruhenden Beobachter zu der Zeit, als das Volumenelement noch ruhte, ganz unabhängig davon, wie sich das Volumenelement bewegt. Also ändert sich das Volumenelement der Form und der Größe nach nicht für alle aufeinanderfolgenden Ruhesysteme und wir können es also als starr bezeichnen.

Bezeichnet demnach  $dr_0$  die Entfernung zweier Punkte im ruhenden Volumenelement und  $dr_1$  dieselbe Entfernung im bewegten, gemessen im Moment  $t$  vom bewegten Beobachter aus, wobei ein Punkt dieses Volumenelementes zur selben Zeit  $t$  die Geschwindigkeit  $q$  des gestrichenen Beobachters besitzt, so ist

$$(6) \quad (dr_0)^2 = (dr_1)^2$$

und dies muß für alle Zeiten gelten. Also haben wir als differentiale Bedingung der Starrheit

$$(7) \quad \frac{d(dr_1)^2}{dt} = 0.$$

Soll nun tatsächlich das Volumenelement ein starres sein, so ist es klar, daß auch die Geschwindigkeit der Volumendilatation  $\text{div } v$  für den gestrichenen Beobachter, für das betreffende Volumenelement im Moment  $t$ , also die Größe  $\text{div } v$ , verschwinden muß. Daraus folgt die zweite differentiale Bedingung der Starrheit.

Es läßt sich leicht zeigen, daß der Ausdruck

$$\text{div } \frac{v}{\sqrt{1 - nv^2}} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\sqrt{1 - nv^2}}$$

eine Invariante ist bei dem Übergang von einem zu dem anderen Koordinatensystem.<sup>1)</sup> Demnach ist

$$(9) \left\{ \begin{aligned} \operatorname{div} \frac{\mathbf{v}}{\sqrt{1-nv^2}} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\sqrt{1-nv^2}} \\ = \operatorname{div}' \frac{\mathbf{v}'}{\sqrt{1-nv'^2}} + \frac{\partial}{\partial t'} \frac{1}{\sqrt{1-nv'^2}} = A. \end{aligned} \right.$$

Es ist aber

$$\operatorname{div} \frac{\mathbf{v}}{\sqrt{1-nv^2}} = \frac{\operatorname{div} \mathbf{v}}{\sqrt{1-nv^2}} + \mathbf{v} \nabla \frac{1}{\sqrt{1-nv^2}}$$

und demnach

$$(9^2) \left\{ \begin{aligned} A &= \frac{\operatorname{div} \mathbf{v}}{\sqrt{1-nv^2}} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\sqrt{1-nv^2}} + \mathbf{v} \nabla \frac{1}{\sqrt{1-nv^2}} \\ &= \frac{\operatorname{div} \mathbf{v}}{\sqrt{1-nv^2}} + \frac{d}{dt} \frac{1}{\sqrt{1-nv^2}}. \end{aligned} \right.$$

Also erhalten wir

$$(10) \left\{ \begin{aligned} \operatorname{div} \frac{\mathbf{v}}{\sqrt{1-nv^2}} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\sqrt{1-nv^2}} &= \frac{\operatorname{div}' \mathbf{v}'}{\sqrt{1-nv'^2}} \\ + \frac{\partial}{\partial t'} \frac{1}{\sqrt{1-nv'^2}} &= \frac{\operatorname{div}' \mathbf{v}'}{\sqrt{1-nv'^2}} + \frac{n}{(1-nv'^2)^{3/2}} \frac{\mathbf{v}' d\mathbf{v}'}{dt'}. \end{aligned} \right.$$

Für dasjenige Volumenelement, welches in bezug auf  $K'$  im Moment  $t$  ruht, ist  $\mathbf{v}' = 0$ . Demnach lautet die zweite differentiale Bedingung der Starrheit, wie aus (10) bei  $\mathbf{v}' = 0$  folgt,

$$(11) \quad \operatorname{div} \frac{\mathbf{v}}{\sqrt{1-nv^2}} + \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\sqrt{1-nv^2}} = \operatorname{div}' \mathbf{v}' = 0.$$

1) Vgl. z. B. M. Born, l. c. p. 19. Ausdruck (53).

2) Vgl. „Die Vektoranalysis und ihre Anwendung in der theoretischen Physik“ des Verfassers, Math.-Physik. Schriften für Ing. u. Stud., herausgeg. von E. Jahnke, Nr. 6. Leipzig 1909/1910. B. G. Teubner; Teil II. p. 61. Formel (3). Im folgenden soll bei den Zitaten der erste Teil durch I und der zweite durch II bezeichnet werden.

Bevor wir zur weiteren Diskussion der Bedingungen (7) und (11) übergehen, wollen wir (7) auf eine für uns bequemere Form bringen.

Wir werden im § 4 sehen, daß (11) schon in (7) enthalten ist, so daß eigentlich nur eine einzige differentiale Starrheitsbedingung und zwar (7) zu berücksichtigen ist.

### § 2. Umformung der Differentialbedingung.

Es seien  $P_1$  und  $P_2$  zwei in bezug auf  $K$  feste Punkte, die zugleich die Endpunkte einer Strecke  $dr_0$  des Volumenelementes sein sollen, als es noch ruhte (Fig. 2). Die beweglichen Punkte bezeichnen wir durch  $B_1$  und  $B_2$ . Im Ruhezustand befand sich also  $B_1$  in  $P_1$  und  $B_2$  in  $P_2$ . Außerdem seien auch noch  $P_3$ ,  $P_4$  und  $P_5$  drei in bezug auf  $K$  feste Punkte und zwar sollen  $P_4$  und  $P_5$  auf der Bahnkurve von  $B_1$  und  $P_3$  auf derjenigen von  $B_2$  liegen. Der Einheitsvektor  $c_0$  gibt die Bewegungsrichtung des Systems  $K'$  an, dessen Geschwindigkeit  $q$  ist.

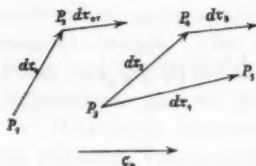


Fig. 2.

die Bewegungsrichtung des Systems  $K'$  an, dessen Geschwindigkeit  $q$  ist.

Aus (1) § 1 erhalten wir

$$(1) \quad c_0 dr_1 = p c_0 dr_1'$$

und aus (4) § 1

$$(2) \quad t_2 - t_1 = q n c_0 dr_1.$$

Bekanntlich ist die zu  $c_0$  normale Komponente  $dr_{1n}$  von  $dr_1$  für beide Systeme  $K$  und  $K'$  gleich. D. h.

$$(3) \quad (dr_{1n})^2 = (dr_{1'n})^2.$$

Beachten wir die Bedeutung von  $p$ , so erhalten wir

$$(dr_1)^2 = (dr_{1n})^2 + (c_0 dr_1)^2 = (dr_{1'n})^2 + q^2 n (c_0 dr_1)^2 + \frac{(c_0 dr_1)^2}{p^2}$$

oder wegen (1)

$$(4) \quad (dr_1)^2 - q^2 n (c_0 dr_1)^2 = (dr_{1'})^2.$$

Nun möge der Punkt  $B_1$  im Moment  $t_1$  im Punkte  $P_4$  sein und der Punkt  $B_2$  im selben Moment  $t_1$  im Punkte  $P_5$ . Demnach ist  $dr_2$  diejenige Strecke, die der ruhende Beob-

Beobachter bei synchroner Messung der Entfernung der Punkte  $B_1$  und  $B_2$  im Moment  $t_1$  erhält. Dem Moment  $t_1$  entspricht im System  $K'$  der Moment  $t_1'$ . In diesem Moment  $t_1'$  mißt der bewegte Beobachter auf  $K'$  die Entfernung zwischen den beiden Punkten  $B_1$  und  $B_2$ . Hierbei werden seine beiden synchronen Uhren für den ruhenden Beobachter eine Zeitdifferenz  $t_2 - t_1$  aufweisen. Wir nehmen nun für  $P_5$  eine solche Lage an, daß die Zeit, welche der Punkt  $B_2$  braucht, um von  $P_4$  nach  $P_5$  zu kommen, gerade  $t_2 - t_1$  beträgt. Dann mißt der bewegte Beobachter die Strecke  $dr_1'$ . Der Betrag dieser Strecke muß aber, falls das Volumenelement als starr angesehen werden soll, gleich dem Betrage von  $dr_0$  sein. Deshalb folgt aus (4)

$$(5) \quad (dr_1')^2 - q^2 n (c_0 dr_1)^2 = (dr_0)^2.$$

Bezeichnen wir die Geschwindigkeit von  $B_1$  im Moment  $t_1$  durch  $v$ , so ist augenscheinlich die Geschwindigkeit von  $B_2$  im selben Moment  $t_1$  gleich  $v + (dr_2 \nabla) v$  (vgl. Fig. 3). Wir können also, nach der gemachten Voraussetzung über die Lage des Punktes  $P_5$ , schreiben, falls wir  $t_2 - t_1$  durch  $dt$  bezeichnen,

$$dr_1 = dr_2 + v dt + dt(dr_2 \nabla) v$$

oder wegen (2)

$$dr_1 = dr_2 + q n v \cdot c_0 dr_1 + q n c_0 dr_1 \cdot (dr_2 \nabla) v$$

oder endlich, da das letzte Glied klein von höherer Ordnung ist,

$$(6) \quad dr_1 = dr_2 + q n v \cdot c_0 dr_1.$$

Wir transformieren jetzt den Punkt  $B_1$  im Moment  $t_1$  auf Ruhe und setzen demnach (für den Moment  $t_1$ )

$$(7) \quad v = q c_0.$$

Multiplizieren wir (6) skalar mit  $c_0$ , so erhalten wir wegen (7) und der Bedeutung von  $p$

$$(8) \quad c_0 dr_1 = p^2 c_0 dr_2$$

und demnach

$$(9) \quad dr_1 = dr_2 + p^2 q^2 n c_0 \cdot c_0 dr_2.$$

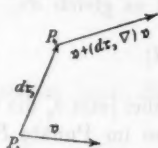


Fig. 3.

Aus (5), (8) und (9) folgt dann

$$(dr_2)^2 + p^2 q^2 n(c_0 dr_2)^2 = (dr_0)^2$$

oder wegen (7)

$$(10) \quad (dr_2)^2 + \frac{n(v dr_2)^2}{1 - n v^2} = (dr_0)^2.$$

Aus (10) ersehen wir, daß, um vom Standpunkte des Relativitätsprinzips das Volumenelement als starr betrachten zu können, wir die Annahme machen, daß das vom ruhenden Beobachter aus synchron gemessene Element  $dr_2$  in einem beliebigen Augenblick der Gleichung (10) genügt.<sup>1)</sup> Diese Annahme wird aber dadurch gerechtfertigt, daß dabei nicht nur ein Linienelement, welches vom Punkte  $B_1$  ausgeht, sondern ein beliebiges Linienelement, innerhalb des Volumenelementes, der Gleichung (10) genügt. Nehmen wir z. B. das Element  $dr_{01}$  (Fig. 2), welches also vom Punkte  $B_2$  ausgeht. Im Moment  $t_1$  ist es gleich  $dr_3$ . Dann erhalten wir analog wie (10)

$$(11) \quad (dr_3)^2 + \frac{n(v_1 dr_3)^2}{1 - n v_1^2} = (dr_{01})^2,$$

wobei jetzt  $v_1$  die Geschwindigkeit des Punktes  $B_2$  im Moment  $t_1$ , also im Punkte  $P_4$  bedeutet, da wir bei der Ableitung von (11) den Punkt  $B_2$  auf Ruhe transformiert und demnach ein anderes Ruhekoordinatensystem angewandt haben. Nun ist

$$v_1 = v + (dr_2 \nabla) v.$$

Setzen wir dies in (11) ein und vernachlässigen kleine Größen höherer Ordnung, so erhalten wir

$$(12) \quad (dr_3)^2 + \frac{n(v dr_3)^2}{1 - n v^2} = (dr_{01})^2.$$

Also wird auch ein Beobachter auf  $K'$  eine Strecke  $dr_{01}$  messen. Mit anderen Worten: unter der Annahme (10) ist es nur nötig, einen Punkt des Volumenelementes auf Ruhe zu transformieren, damit dem Beobachter auf  $K'$  das ganze Volumenelement der Form und Größe nach ebenso erscheint, wie dem ruhenden Beobachter zu der Zeit, als das Volumenelement noch ruhte und dies wird der Fall sein, ganz unabhängig davon,

1) Vgl. G. Herglotz, l. c. p. 397, Ausdruck (18) und auch T. Levi-Civita, Ann. d. Phys. 32. 1910. p. 236.



wie sich das Volumenelement bewegt, wie wir dies schon am Schlusse des vorigen Paragraphen hervorgehoben haben.

Nun muß (10) für jeden Augenblick gelten, also haben wir

$$(13) \quad \frac{d(dr_0)^2}{dt} + \frac{n \frac{d}{dt} (v \frac{dr_0}{1-nv^2})}{dt} = 0.$$

Dies ist die von Herglotz<sup>1)</sup> angegebene Form der Differentialbedingung, nur in einer einfacheren Weise abgeleitet.

Wir wollen jetzt (13) noch weiter umformen. Bedeutet  $dr$  den Betrag und der Einheitsvektor  $r_0$  die Richtung von  $dr_0$ , so ergibt sich leicht aus der Fig. 4, daß

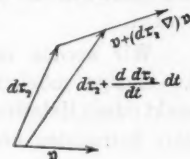


Fig. 4.

$$(14) \quad \frac{d dr_0}{dt} = dr (r_0 \nabla) v$$

ist. Führen wir die Bezeichnung

$$(15) \quad a = \frac{r_0 v}{\sqrt{1-nv^2}}$$

ein, so folgt leicht aus (13) und (14), nachdem man den Faktor  $(dr)^2$  streicht

$$(16) \quad r_0 (r_0 \nabla) v + n a \cdot \frac{v (r_0 \nabla) v}{\sqrt{1-nv^2}} + n a \cdot r_0 \cdot \frac{d \frac{v}{\sqrt{1-nv^2}}}{dt} = 0.$$

Nun ist aber

$$(17) \quad \frac{d \frac{v}{\sqrt{1-nv^2}}}{dt} = \frac{\partial \frac{v}{\sqrt{1-nv^2}}}{\partial t} + (v \nabla) \frac{v}{\sqrt{1-nv^2}}.$$

Berücksichtigen wir noch, daß

$$(18) \quad \frac{\partial r_0}{\partial t} = 0$$

ist, so ergibt sich aus (16), (17) und (18)

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} & r_0 (r_0 \nabla) v + n a \cdot \frac{v (r_0 \nabla) v}{\sqrt{1-nv^2}} + n a \cdot \frac{\partial a}{\partial t} \\ & + n a \cdot r_0 (v \nabla) \frac{v}{\sqrt{1-nv^2}} = 0. \end{aligned} \right.$$

1) G. Herglotz, l. c. p. 396, Ausdruck (13).

2) Vgl. II, p. 61, Formel (3).

Teilen wir diesen Ausdruck durch  $\sqrt{1-nv^2}$ , so können wir (19) leicht umformen in

$$(20)^1) \quad r_0 \nabla a + \frac{na}{\sqrt{1-nv^2}} \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{na}{\sqrt{1-nv^2}} \cdot v \nabla a = 0,$$

wo  $r_0$  in bezug auf  $\nabla$  konstant zu betrachten ist.

Der Ausdruck (20) entspricht demjenigen von Noether<sup>2)</sup> und auch hier ist die Eulersche Behandlungsweise angewandt worden.

Wir werden in § 5 auf Grund vom § 4 zeigen, daß (10) die einzige mögliche Bedingung ist, damit wir vom Standpunkt des Relativitätsprinzips aus ein Volumenelement als starr betrachten können.

### § 3. Diskussion der Differentialbedingung.

Betrachten wir eine skalare Eigenschaft  $m$ , z. B. Temperatur, Dichte usw., die stetig im Raume verteilt ist und deren Verteilung sich mit der Zeit ändert.

1) Um dies zu beweisen, wollen wir  $r_0(r_0 \nabla) v$  umformen. Die anderen Glieder werden analog behandelt. Zu dem Zweck wenden wir uns zu der Formel (57), I. Es ist

$$(a) \quad (r_0 \nabla) v = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\int r_0 df \cdot v}{V},$$

wobei  $r_0$  bei der Integration als konstant zu betrachten ist. Multiplizieren wir (a) skalar mit  $r_0$ , so erhalten wir

$$r_0 (r_0 \nabla) v = \frac{\int r_0 df \cdot v r_0}{V} = r_0 \frac{\int df \cdot r_0 v}{V},$$

oder wegen (44), I

$$r_0 (r_0 \nabla) v = r_0 \nabla v r_0,$$

oder endlich

$$\frac{r_0 (r_0 \nabla) v}{\sqrt{1-nv^2}} = r_0 \nabla a - v r_0 \cdot r_0 \nabla \frac{1}{\sqrt{1-nv^2}},$$

woraus wir ersehen, wie das Glied  $r_0 \nabla a$  in (7) entstanden ist und daß  $r_0$  in bezug auf  $\nabla$  konstant angenommen werden muß.

2) F. Noether, l. c. p. 925, Ausdruck (7).

Im Punkte  $P_1$  im Moment  $t$  (Fig. 5) sei  $m = m_1$ . Wir setzen nun voraus, daß sich  $m$  mit der Zeit so ändert, daß im Moment  $t + dt$  in einem Punkte  $P_2$ , welcher in einer sehr kleinen Entfernung  $dr$  von  $P_1$  liegt,  $m$  wieder gleich  $m_1$  sein wird. Dann sagen wir, daß  $m_1$  sich in der Richtung  $dr$  im Moment  $t$  mit einer Geschwindigkeit  $V$  fortpflanzt, welche gleich



Fig. 5.

$$(1) \quad V = \frac{dr}{dt}$$

ist, wo  $dr$  den Betrag von  $dr$  bedeutet.

Nun ist  $m$  im Moment  $t + dt$  im Punkte  $P_1$  gleich

$$(2) \quad m_2 = m_1 + \frac{\partial m_1}{\partial t} dt$$

und im selben Moment im Punkte  $P_2$

$$(3) \quad m_3 = m_2 + \frac{\partial m_2}{\partial r} dr.$$

Setzen wir (2) in (3) ein und vernachlässigen kleine Größen höherer Ordnung, so erhalten wir

$$(4) \quad m_3 = m_1 + \frac{\partial m_1}{\partial t} dt + \frac{\partial m_1}{\partial r} dr.$$

Nach der Voraussetzung soll aber  $m_3 = m_1$  sein. Deshalb folgt aus (4) und (1)

$$(5) \quad V = - \frac{\frac{\partial m}{\partial t}}{\frac{\partial m}{\partial r}}.$$

Wir wenden uns jetzt zu dem Ausdruck (2) des vorigen Paragraphen und nehmen an,  $r_0$  falle im Moment  $t$  in die Richtung von  $v$ . Dann ist

$$(6) \quad v = r_0 v,$$

wo  $v$  den Betrag von  $v$  bedeutet. Dies in (20), § 2 eingesetzt, ergibt

$$(7) \quad r_0 \nabla a + n v \cdot \frac{\partial a}{\partial t} = 0.$$

Da aber

$$r_0 \nabla a = \frac{\partial a}{\partial r}$$

ist, so folgt aus (7) und (5)

$$(8) \quad V = \frac{1}{nv} = \frac{c^2}{a}.$$

Mit dieser Geschwindigkeit pflanzt sich also

$$a = \frac{r_0 v}{\sqrt{1 - nv^2}} = \frac{v}{\sqrt{1 - nv^2}},$$

oder  $v$  selbst in seiner *eigenen* Richtung fort. Dies ist aber dieselbe Geschwindigkeit, welche nötig ist, um die Zeit in einem bewegten System  $K'$  einzuholen, wie dies in § 1 gezeigt wurde. Es folgt deshalb aus (8), daß der *ganze* Körper nur dann auf Ruhe transformiert werden kann, wenn er sich translatorisch und geradlinig bewegt. Denn damit dies möglich ist, muß erstens für einen Punkt des Körpers im Moment  $t$ ,  $v = q$  sein, wo  $q$  die konstante Geschwindigkeit des Ruhekoordinatensystems  $K'$  bedeutet, dessen Bewegungsrichtung  $c_0$  ist. Zweitens muß sich  $v = q$  mit einer konstanten Geschwindigkeit  $V = 1/nv$  längs einer *konstanten* Richtung  $c_0$  und innerhalb einer endlichen Zeit (da der Körper endlich angenommen ist) fortpflanzen. Da die für den Beobachter auf  $K'$  synchronen Uhren, welche auf einer zu  $c_0$  senkrechten Ebene liegen, auch für den ruhenden Beobachter synchron laufen werden, so ist drittens nicht nötig, die Zeit senkrecht zu  $c_0$  einzuholen.

Wir legen jetzt in die konstante Bewegungsrichtung des Körpers die  $X$ -Achse und erhalten dann aus (7)

$$(9) \quad \frac{\partial \frac{v}{\sqrt{1 - nv^2}}}{\partial x} + nv \cdot \frac{\partial \frac{v}{\sqrt{1 - nv^2}}}{\partial t} = 0,$$

oder

$$(10) \quad \frac{\partial v}{\partial x} + nv \cdot \frac{\partial v}{\partial t} = 0.$$

Das allgemeine Integral von (10) lautet

$$(11) \quad v = f(vxn - t),$$

wo  $f$  eine beliebige Funktion des Argumentes  $vxn - t$  bedeutet. Aus (11) ersieht man sofort, daß sich  $v$  mit einer Geschwindigkeit  $V = 1/nv$  fortpflanzt. Wir müssen hier noch einmal hervorheben, daß sich in (11)  $x$  nicht auf einen Punkt des Körpers, sondern auf einen Raumpunkt bezieht, denn wir haben ständig die Eulersche Methode angewandt.

Hr. Born hat die Lagrangesche Betrachtungsweise angewandt und gelangt, bei geradliniger Translation, zu den Gleichungen

$$(12)^1) \quad \begin{cases} x = -p(w - \xi) + apw', \\ t = -an(w - \xi) + p^2w', \end{cases}$$

wo

$$(13) \quad \begin{cases} a = \frac{v}{\sqrt{1 - n^2v^2}}, \\ p = \frac{1}{\sqrt{1 - n^2v^2}} \end{cases}$$

bedeuten.  $w$  ist eine beliebige Funktion von  $a$  und  $w'$  die Derivierte von  $w$  nach  $a$ .  $\xi$  ist eine Konstante und variiert von Punkt zu Punkt des Körpers.

Aus (12) folgt

$$(14) \quad xp - at = \xi - w.$$

Differenzieren wir (14) nach  $t$  und beachten, daß hier  $dx/dt = v$  sein wird und  $vp - a = 0$  ist, so erhalten wir

$$(15) \quad xnv - t = -w'nv,$$

oder

$$(16) \quad xnv - t = \varphi(v),$$

wo  $\varphi$  eine beliebige Funktion von  $v$  ist.

Denken wir uns jetzt unter  $x$  in (16) diejenige Koordinate eines Raumpunktes, wo der Punkt des Körpers im Moment  $t$  die Geschwindigkeit  $v$  besitzt, so ist in diesem Falle  $dx/dt = V$  und wir erhalten dann aus (16)

$$(17) \quad V = \frac{1}{nv}$$

in Übereinstimmung mit (8). Kehren wir außerdem noch (16) um, so ergibt sich

$$(18) \quad v = f(nvx - t)$$

in Übereinstimmung mit (11).

Wie gesagt, kann der ganze Körper nur dann auf Ruhe transformiert werden, wenn er sich geradlinig und translatorisch bewegt und die Geschwindigkeit der Beziehung (11) genügt. Ein Spezialfall einer solcher Bewegung ist die von Hrn. Born untersuchte Hyperbelbewegung.

1) Vgl. M. Born, l. c. p. 23, Ausdruck (73).

Nun betrachten wir einen Kreiszylinder, der mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit um eine ruhende Achse rotiert. Es ist leicht nachzuweisen, daß in diesem Falle Gleichung (20), § 2 identisch erfüllt wird, wobei zu beachten ist, daß  $r_0$  in bezug auf  $\nabla$  konstant ist, und daß das zweite Glied in (20), § 2 von selbst verschwindet. Außerdem ist  $\text{div } v = 0$  und infolgedessen ist, unter Berücksichtigung von (9), § 1 auch die Differentialbedingung (11), § 1 erfüllt. Wir können also den rotierenden Zylinder als starr betrachten, obwohl hier von einer Transformation auf Ruhe des ganzen Körpers nicht die Rede sein kann. Die Entfernung zwischen zwei Punkten des Zylinders, welche nicht auf einem Durchmesser liegen, gemessen als der Zylinder noch ruhte, wird nicht gleich sein der Entfernung zwischen denselben Punkten, synchron gemessen, wenn der Zylinder rotiert.

#### § 4. Beziehung zu der Elastizitätstheorie.

Wir verfolgen jetzt die Bewegung eines kontinuierlichen Mediums und wenden wieder die Eulersche Betrachtungsweise an.

Es bezeichne  $\lambda$  die Dilatationsgeschwindigkeit in einem bestimmten Moment für einen bestimmten Punkt des Mediums.

Es ist

$$(1)^1) \quad \lambda = r_0 (r_0 \nabla) v = r_0 \nabla (r_0 v),$$

wo  $r_0$  in bezug auf  $\nabla$  konstant zu betrachten ist, genau so wie in (20), § 2, und auch hier dieselbe Bedeutung hat.

Nun sagen wir, das Medium sei starr, falls  $\lambda$  immer gleich Null ist für beliebige Richtungen von  $r_0$ . Dann ist aber auch  $\text{div } v = 0$ , denn  $\text{div } v$  ist nichts anderes als die Summe der drei Hauptdilatationen.<sup>2)</sup>

Berücksichtigen wir das Relativitätsprinzip, so können wir, solange der Körper ruht, ihn als starr bezeichnen, falls in jedem Volumenelement die Dilatationen, nach beliebiger Richtung, unter der Einwirkung beliebiger äußerer Kräfte, verschwinden.

1) Vgl. II, p. 37, Formel (21) und p. 58, Formel (2).

2) Vgl. II, p. 58, Formel (1).

Bewegt sich aber der Körper, bzw. das Medium, so wird die naturgemäße Bedingung der Starrheit die sein, daß wir fordern, daß innerhalb eines Volumenelementes, welches im Moment  $t$  auf Ruhe transformiert ist (d. h. nur ein Punkt desselben auf Ruhe transformiert) die Dilatationsgeschwindigkeit  $\lambda'$  für eine beliebige Richtung für einen Beobachter auf  $K'$  im Moment  $t'$  verschwindet. Dann wird aber auch  $\text{div}' \mathbf{v}' = 0$  sein, was mit dem im § 1 Gesagten übereinstimmt.

Demnach lautet die Bedingung der Starrheit

$$(2^1) \quad \lambda' = 0.$$

Wir wollen jetzt zeigen, daß (2) und (19), bzw. (20), § 2 identisch sind.

Wir verstehen jetzt unter  $K'$  nicht das Ruhekoordinatensystem, sondern ein beliebiges, welches sich mit einer konstanten Geschwindigkeit  $q$  in der Richtung  $c_0$  bewegt und verfolgen die Bewegung zweier Punkte innerhalb eines Volumenelementes unseres Mediums. Die gerichtete Entfernung dieser beiden Punkte bezeichnen wir durch  $d\mathbf{r}$ . Es ist dann

$$(3) \quad d\mathbf{r}' = d\mathbf{r} + (p - 1)c_0 \cdot c_0 d\mathbf{r} - pq d\mathbf{t} c_0.$$

Hier bedeutet  $d\mathbf{r}$  bzw.  $d\mathbf{r}'$  nicht die synchron gemessene Entfernung der beiden Punkte des Volumenelementes, sondern die Entfernung derjenigen festen Raumpunkte (in  $K$  bzw. in  $K'$ ), in welchen die beiden Punkte des Volumenelementes zu den Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  waren. Es ist  $dt$  gleich der Differenz  $t_2 - t_1$ . Entsprechend ist  $dt' = t_2' - t_1'$  für den Beobachter auf  $K'$ . Wir nehmen nun an, der letztere Beobachter mißt die Entfernung der beiden Punkte des Volumenelementes synchron, und zwar im Moment  $t'$ . Dann ist  $dt' = 0$ . Ganz analog, wie im § 2 wird dann sein

$$(4) \quad dt = q n c_0 d\mathbf{r}$$

und

$$(5) \quad d\mathbf{r} = d\mathbf{r}_2 + \mathbf{v} dt = d\mathbf{r}_2 + q n \mathbf{v} \cdot c_0 d\mathbf{r},$$

wo  $d\mathbf{r}_2$  die vom ruhenden Beobachter synchron gemessene Entfernung der beiden Punkte bedeutet, zu einer Zeit  $t$ , welche dem Moment  $t'$  entspricht, also dasselbe wie in § 2.

Multiplizieren wir (5) skalar mit  $c_0$ , so erhalten wir

$$(6) \quad c_0 d\mathbf{r} = \frac{c_0 d\mathbf{r}_2}{1 - q n c_0 \mathbf{v}}.$$

1) Vgl. M. Born, l. c. p. 15.

Und demnach

$$(7) \quad dt = \frac{q n c_0 dr_2}{1 - q n c_0 v}$$

und

$$(8) \quad d\tau = dr_2 + \frac{q n v \cdot c_0 dr_2}{1 - q n c_0 v}.$$

Quadrieren wir (3) und berücksichtigen nachträglich (6), (7) und (8), so ergibt sich

$$(9) \quad (d\tau')^2 = (dr_2)^2 + \frac{q^2 n (c_0 dr_2)^2 (n v^2 - 1)}{(1 - q n c_0 v)^2} + \frac{2 q n v dr_2 \cdot c_0 dr_2}{1 - q n c_0 v}.$$

Es ist

$$(10)^1) \quad \frac{v'}{\sqrt{1 - n v'^2}} = \frac{v + (p - 1) c_0 \cdot c_0 v - p q c_0}{\sqrt{1 - n v^2}}.$$

Multiplizieren wir skalar (10) mit (3), so erhalten wir

$$(11) \quad \frac{v' d\tau'}{\sqrt{1 - n v'^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 - n v^2}} \left\{ v dr_2 + \frac{q c_0 dr_2 (n v^2 - 1)}{1 - q n c_0 v} \right\}.$$

Führen wir die Bezeichnung

$$(12) \quad B = (dr_2)^2 + n \frac{(v dr_2)^2}{1 - n v^2}$$

ein, so ersehen wir leicht aus (9) und (11), daß

$$(13) \quad B = (dr_2)^2 + n \frac{(v dr_2)^2}{1 - n v^2} = (d\tau')^2 + n \frac{(v' d\tau')^2}{1 - n v'^2}$$

ist. Also ist  $B$  eine Invariante beim Übergang vom System  $K$  zu  $K'$ . Dabei ist  $dr_2$  synchron gemessen im System  $K$  und  $d\tau$  desgleichen im System  $K'$ .  $v$  bzw.  $v'$  bedeutet die Geschwindigkeit eines Punktes des Volumenelementes.

Nun ist bekanntlich

$$(14) \quad d\tau = dt \sqrt{1 - n v^2}$$

auch eine Invariante, wo  $\tau$  die Eigenzeit bedeutet.

Wir haben also

$$(15) \quad B = B'$$

und

$$(16) \quad \frac{dB}{d\tau} = \frac{dB'}{d\tau'}.$$

Bezeichnen wir die linke Seite von (19), § 2, durch  $C$ , so ist augenscheinlich

$$(17) \quad (dr)^2 \frac{C}{\sqrt{1 - n v^2}} = \frac{dB}{d\tau}$$

1) Dies kann man z. B. aus den Gleichungen (250 a, b, c, d), M. Abraham, Theorie d. Elektrizität 2. p. 371—372. 1908, ableiten.



und entsprechend wird sein

$$(18) \quad (dr')^2 \frac{C'}{\sqrt{1-nv'^2}} = \frac{dB'}{dt}.$$

Nun wollen wir  $K'$  als Ruhesystem auffassen. Dann folgt aus (17) und (19), § 2, für  $v' = 0$

$$(19) \quad \frac{dB'}{dt} = (dr')^2 r_0' (r_0' \nabla') v',$$

oder wegen (1), (16) und (17)

$$(20) \quad (dr)^2 \frac{C}{\sqrt{1-nv^2}} = (dr')^2 \lambda'.$$

Stellen wir jetzt die Bedingung (2), so bekommen wir  $C = 0$ , d. h. (19) bzw. (20), § 2, wodurch die Identität dieser letzteren Bedingung mit (2) bewiesen ist. Zugleich ersehen wir, daß, wenn (2) für eine beliebige Richtung von  $r_0$  erfüllt ist, dann auch zugleich (11), § 1 genügt wird, d. h. diese letzte Bedingung ist schon in (2) enthalten. Auch ersieht man, daß bei einer geradlinigen Translationsbewegung (11), § 1 und (2) identisch werden.<sup>1)</sup>

Führen wir noch die Bezeichnung

$$(21) \quad \lambda_1 = -na \cdot \frac{v(r_0 \nabla) v}{\sqrt{1-nv^2}} - na \cdot \frac{\partial a}{\partial t} - na \cdot v \nabla a$$

ein, so ergibt uns (19), § 2 und (1)

$$(22) \quad \lambda = \lambda_1,$$

d. h. damit das Medium vom Standpunkte des Relativitätsprinzips aus als starr bezeichnet werden kann, muß ständig die beobachtete Dilatationsgeschwindigkeit  $\lambda$  gleich  $\lambda_1$  sein.

### § 5. Schlußfolgerungen.

Wir wollen jetzt die gewonnenen Resultate noch einmal durchmustern und hierbei einige Schlüsse zu ziehen suchen.

Wir ersehen erstens, das ein starrer Körper vom Standpunkte des Relativitätsprinzips aus, wie ein Medium behandelt werden muß, daß wenn auch nur scheinbar, sich dennoch deformiert. Zweitens pflanzt sich die Kraftwirkung innerhalb eines solchen Mediums, im Gegensatz zu dem früheren Begriff eines starren Körpers, mit einer endlichen Geschwindig-

<sup>1)</sup> Vgl. M. Born, l. c. p. 20 und F. Noether, l. c. p. 926.

keit innerhalb des Körpers fort und zwar mit einer um so kleineren Geschwindigkeit, je größer die eingeprägte Geschwindigkeit ist. Dabei ist diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit immer größer, als diejenige des Lichtes.

Weiter ersehen wir aus § 4, daß  $B$  eine Invariante ist und schließen deshalb, daß (20), § 2 die einzige Bedingung der Starrheit vom Standpunkte des Relativitätsprinzipes aus ist, auf Grund welcher wir ein Volumenelement eines Mediums als starr bezeichnen können. Eigentlich sollten wir § 4 an die Spitze gestellt haben und wenn wir dies nicht taten, so geschah dies nur, um den Gegenstand möglichst von allen Seiten zu beleuchten.

Da  $\text{div } \mathbf{v}' = 0$  nichts anderes als die Inkompressibilitätsbedingung ist und da diese Bedingung schon in (20), § 2 enthalten ist, so folgt hieraus, daß wir ein starres Medium genau so wie eine Flüssigkeit behandeln müssen, bei welcher an Stelle der Inkompressibilitätsbedingung die Bedingung (20), § 2 gesetzt ist. Wie sich das Medium tatsächlich bewegen wird, hängt von den Anfangsbedingungen, sowie von den äußeren und inneren Kräften ab. Denn nur falls wir über diese Kräfte orientiert sind, können wir, vom Standpunkte des Relativitätsprinzipes aus, über die Bewegung eines starren Mediums etwas aussagen.

Bei einem gewöhnlichen starren Körper kommen die inneren Kräfte nicht in Betracht, da hierbei die Dilatationen immer gleich Null sind, so daß die Bewegung des Körpers durch die äußeren Kräfte allein definiert werden kann. Halten wir aber am Relativitätsprinzip fest, so müssen wir innere Kräfte annehmen, die, zusammen mit den äußeren Kräften, eine solche scheinbare Deformation ergeben, daß ständig  $\lambda = \lambda_1$  ist. Diese inneren Kräfte sind nur scheinbare, was man daraus ersieht, daß innerhalb eines Volumenelementes, welches auf Ruhe transformiert ist, für einen Beobachter auf  $K'$  ständig  $\lambda = \lambda_1 = \lambda' = 0$  ist.

So z. B. wirken die inneren Kräfte innerhalb eines Elektrons, wie Hr. Born<sup>1)</sup> gezeigt hat, in der Weise, daß das Elektron in einem konstanten elektrischen Feld der Hyperbelbewegung folgt. Es ist also vom Standpunkte des Relativi-

1) M. Born, l. c. p. 51.

itätsprinzipes aus als starr zu betrachten. Würde dasselbe Elektron der Wirkung anderer Kräfte unterzogen werden, so würde es sich in einer anderen Weise bewegen, in einer anderen Weise deformiert haben, aber immer so, daß  $\lambda = \lambda_1$  ist, falls es ein starres vom Standpunkte des Relativitätsprinzipes aus ist.

Wir können also mit Hrn. Planck<sup>1)</sup> sagen, daß „die Aufgabe, die Deformation eines irgendwie beschleunigten Körpers und wir möchten noch hinzufügen „irgendwelchen Körpers“ zu bestimmen, im wesentlichen ein elastisches Problem ist.“

Betrachten wir wieder den Zylinder des § 3 und zwar den Übergang von Ruhe zur gleichförmigen Rotation. Unter der Wirkung der äußeren Kräfte wird er sich in Bewegung setzen, aber immer unter Einhaltung der Bedingung (20), § 2. Die Wirkung dieser Kräfte wird sich mit einer bestimmten Geschwindigkeit fortpflanzen, so daß die Winkelgeschwindigkeit für einen bestimmten Moment  $t$  für alle Winkel nicht dieselbe ist. Zugleich wird er sich scheinbar komprimieren, bis nach einiger Zeit seine Bewegung in eine gleichförmige Rotation übergeht.

Berlin, den 4. Juli 1910.

#### § 6. Bemerkung in bezug auf die Geschwindigkeit $V = 1/qn$ .<sup>2)</sup>

Es könnte vielleicht Anstoß erregen, daß wir über eine Geschwindigkeit  $V$ , die größer als die Lichtgeschwindigkeit  $c$  ist, gesprochen haben, wo wir doch gewohnt sind, vom Standpunkte des Relativitätsprinzipes aus Geschwindigkeiten, die größer als  $c$  sind, als unzulässig zu betrachten. Wir wollen im folgenden diese Meinung berichtigen und zeigen, daß die Existenz der obigen Geschwindigkeit  $V = (1/qn) > c$  eine unmittelbare Folge des Relativitätsprinzipes ist.

Es seien  $A'$  und  $B'$  zwei Beobachter im System  $K'$ , das sich, vom ruhenden Beobachter aus, mit der konstanten Ge-

1) M. Planck, Physik. Zeitschr. 11. p. 294. 1910.

2) Dieser Paragraph ist hinzugefügt worden infolge einer brieflichen Bemerkung von Prof. W. Wien, welcher es für wünschenswert erachtete, die Existenz von  $V$  noch näher zu begründen.

geschwindigkeit  $q$ , längs  $c_0$  bewegt (Fig. 6). Jeder der beiden Beobachter  $A'$  und  $B'$  hat in der Hand eine Uhr, die im System  $K'$  synchron laufen. Die Beobachter  $A'$  und  $B'$  verabreden sich, die Uhren gleichzeitig in einem Moment  $t'$  zu heben. Für den ruhenden Beobachter wird es nun erscheinen, daß  $A'$  und  $B'$  die Uhren nicht zu gleicher Zeit gehoben haben. Er wird eine Zeitdifferenz beobachten zwischen der Erhebung der Uhr durch  $A'$  und derjenigen durch  $B'$ . Diese Zeitdifferenz ist wegen (4), § 1 gleich

$$(1) \quad t_2 - t_1 = q n (x_2 - x_1),$$

wo  $x_2 - x_1$  der Abstand zweier zum System  $K$  fester Punkte ist, welcher synchron gemessen von  $K'$  aus im Moment  $t'$  für den bewegten Beobachter gleich  $A'B'$  ist, d. h.  $p A'B' = x_2 - x_1$ , laut (1) § 1.

Aus (1) folgt

$$(2) \quad \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = \frac{1}{q n}.$$

Wenn die beiden Beobachter  $A'$  und  $B'$  auf Verabredung die Uhren zu gleicher Zeit  $t'$  erheben, so kann man dies auffassen als ein Ereignis, welches sich im System  $K'$  mit unendlich großer Geschwindigkeit fortpflanzt. Das ist eine Folgerung des Begriffes von synchronen Uhren. Dasselbe Ereignis wird sich aber für den ruhenden Beobachter mit einer Geschwindigkeit  $V = 1/qn$  fortpflanzen, wie aus (2) folgt, da  $x_2 - x_1$  beliebig ist. Die Existenz einer Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $V = 1/qn$  ist geradezu eine Konsequenz der Existenz von synchronen Uhren.

Wir wollen ein weiteres Beispiel anführen, welches, unserer Meinung nach, die Sache noch klarer darstellt.

Im System  $K'$  seien nicht zwei, sondern unendlich viele Beobachter längs einer Linie parallel  $c_0$  aufgestellt, unendlich nahe aneinander, jeder mit einer Uhr versehen, die alle synchron laufen. In einem Moment  $t'$  erheben alle Beobachter auf  $K'$  ihre Uhren in Richtung senkrecht zu  $c_0$  auf eine gleiche Strecke  $r$ . Wir haben mit anderen Worten im System  $K'$  einen zu  $c_0$  parallelen starren Stab von der Länge  $l' = p l$ , welcher zu gleicher Zeit parallel sich selbst, längs einer Strecke  $r$  senkrecht zu  $c_0$  bewegt wird.

Wie wird dieser Stab einem ruhenden Beobachter im Moment  $t$  erscheinen? Er wird für denselben die Form in Fig. 7 annehmen. Zwischen  $A'$  und  $c$  und zwischen  $d$  und  $B'$  parallel  $c_0$  und zwischen  $A'$  und  $c$  gebogen. Hierbei setzen wir voraus, daß die Form des Stabes für den ruhenden Beobachter durch synchrone Messungen, alle im Moment  $t$ , festgelegt ist. Dasselbe soll für verschiedene Momente geschehen.



Fig. 7.

Der Knick  $cd$  pflanzt sich für den ruhenden Beobachter mit der Geschwindigkeit  $V = 1/qn$  fort. Die Länge des Knickes  $cd$  bestimmt sich folgendermaßen. Die Anfangslage von  $A'$  sei  $a$  und die Zeit, die nötig ist, die Strecke  $r$  zu durchlaufen, sei  $t_3$ , dann ist  $cd = t_3(V - q)$ . Denn die Geschwindigkeit der Bewegung des Knickes in bezug auf den Stab, vom ruhenden Beobachter aus beurteilt, ist  $V - q$ , und vom Beobachter auf  $K'$  aus beurteilt, unendlich.

Es wird demnach dem ruhenden Beobachter erscheinen, daß sich längs  $c_0$  ein transversaler Impuls mit der Geschwindigkeit  $V = 1/qn$  fortpflanzt (in bezug zu dem ruhenden Beobachter). Wäre  $r$  parallel zu  $c_0$ , so hätte der ruhende Beobachter eine Fortpflanzung eines longitudinalen Impulses, d. h. einer Kompression, beobachtet.

Zum Schluß noch eine Bemerkung zu § 3 der Arbeit von A. Einstein.<sup>1)</sup> Das dortige  $W$  ist nichts anderes als unser  $V$ . Setzen wir dies in die Formel von A. Einstein auf p. 361 der genannten Arbeit, so erhalten wir für das dortige  $T$  den Wert  $T = 0$ , aber nie  $T < 0$ . Dies muß auch so sein, denn die Beobachter  $A$  und  $B$  (Einstein) entsprechen den unserigen  $A'$  und  $B'$  und der Materialstreifen (Einstein) unserer starren (vom bewegten System aus beurteilt) Linie  $l'$ . Demnach ist  $T$  nichts anderes als die Zeitdifferenz zwischen  $A'$  und  $B'$ . Da aber diese beiden Beobachter synchron laufende Uhren haben und zu gleicher Zeit die Strecke  $r$  durchlaufen, so ist eben  $T = 0$ , da, wie oben bemerkt, die Geschwindigkeit der Bewegung des Knickes für die Beobachter  $A'$  und  $B'$  un-

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 23. p. 371. 1907.

endlich groß ist. Deshalb sagten wir auch in § 1, daß  $V$  nichts anderes ist als die Geschwindigkeit, welche nötig ist, um die Zeit in  $K'$  einzuholen.

Wenn man dennoch behauptet, daß es keine größere Geschwindigkeit als die Lichtgeschwindigkeit gibt, so gilt dies *nur für die Bewegungsgeschwindigkeit eines substantiellen Punktes selbst*. Deshalb sagten wir auch in § 1 (p. 611), „stellen wir uns vor, es wäre möglich, daß sich eine Uhr mit einer Geschwindigkeit  $V = 1/qn$  bewege“, nur um die Bedeutung von  $V$  klarer darzustellen. Tatsächlich ist dies aber nicht möglich. Dafür ist es aber möglich, wie wir gesehen haben, daß eine Kraftwirkung oder Volumendilatation usw. sich mit einer Geschwindigkeit  $V$  fortpflanzt.

Alles Gesagte beruht auf dem Begriff synchroner Uhren und synchroner Messung.

*Anmerkung.* Nach Absendung des Manuskriptes an die Redaktion der Annalen kam mir der Artikel von G. Stead (Phil. Mag. 1910, Juli, Nr. 115, p. 92) in die Hand. Hr. Stead untersucht die gleichförmige Rotation einer Kreisscheibe um eine zu ihrer Ebene senkrechte Achse und meint, daß wegen des Einwandes von P. Ehrenfest (Physik. Ztschr. 1909, p. 918) diese Scheibe bei gleichförmiger Rotation nicht eben bleiben kann, sondern eine schalenähnliche Form annehmen müßte.

Meiner Meinung nach kann dies aber nicht richtig sein. Denn erstens ist es unbestimmt, nach welcher Seite die Scheibe konkav zu werden bestrebt ist, um zur Schale zu werden. Zweitens sehe ich nicht den Grund ein, warum sich ein Radius der Scheibe, entsprechend der Konkavität der Schale, krümmen soll. Meines Erachtens nach scheint die ganze Sache auf einem Mißverständnis zu beruhen. Messen wir ein Linienelement längs des Umfanges der Scheibe synchron und summieren über den Umfang, so bekommen wir einen Wert, der kleiner als  $2\pi R$  ist, wo  $R$  den Radius der Scheibe bedeutet. Darin liegt aber absolut kein Widerspruch, sondern es erklärt sich alles aus der Definition der synchronen Messung. Der Einwand von Hrn. Ehrenfest ist nichts anderes als eine Bestätigung dafür, daß eine gleichförmige Rotation der Bedingung (20) § 2 genügt, und daß dementsprechend ein Linienelement längs des Umfanges des Zylinders bei synchroner Messung verkürzt erscheint.

Im allgemeinen können wir die wahre Form und Dimension eines starren Körpers durch Messung dann und nur dann festlegen, wenn der Körper ruht. Die Messungen an bewegten Körpern ergeben nur scheinbare Werte. Insbesondere ist der wahre Wert eines Linienelementes mit dem scheinbar gemessenen durch die Beziehung (10) § 2 verknüpft.

Berlin, den 10. Juli 1910.

(Eingegangen 9. Juli 1910.)

**9. 1. Eine objektive Darstellung der Hertz'schen Versuche über Strahlen elektrischer Kraft durch Wechselströme;**  
**von L. Zehnder.**

Die Bedeutung der Hertz'schen Versuche hat durch die drahtlose Telegraphie immer noch zugenommen, so daß man ihnen auch bei den Vorführungen in der Experimentalphysik stets große Aufmerksamkeit zuwenden wird. Es mag also gerechtfertigt erscheinen, wenn auf alle Erleichterungen in der objektiven Darstellung dieser Versuche hingewiesen wird.

In einer früheren Arbeit: „Zur objektiven Darstellung der Hertz'schen Versuche über Strahlen elektrischer Kraft“<sup>1)</sup> habe ich eine Vakuumröhre beschrieben, die in Verbindung mit einer Hochspannungsbatterie von etwa 1200 Volt zu genanntem Zwecke verwendet werden kann. Ich habe nun mit Erfolg versucht, bei dieser Methode die Gleichströme der Hochspannungsbatterie durch ungefähr ebenso hoch gespannte Wechselströme zu ersetzen.

Das einfachste wäre die Verwendung einer Wechselstrommaschine von mindestens 900 bis 1000 Volt Spannung, an die ein regulierbarer Widerstand und die Hochspannungselektroden *ab* (Fig. 1)<sup>2)</sup> meiner Vakuumröhre in Parallelschaltung an-

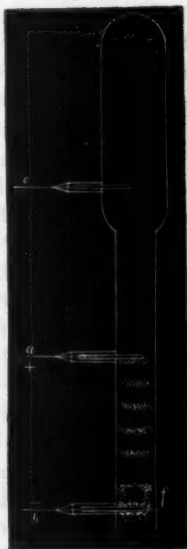


Fig. 1.

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 47. p. 77. 1892.

2) Meine Vakuumröhre ist nach wie vor von Glasbläser Kramer in Freiburg i. B. zu beziehen. Man bestelle Röhre A (mit kleinerer Erweiterung bei f) und achte darauf, daß als Zeichen genügender Natriumeinführung ein Natriumring im weiteren Teil der Röhre sichtbar sei.



gelegt würde. Durch Regulierung jenes Widerstandes würde man die an den Elektroden auftretenden Wechselspannungen auf den gewünschten Betrag bringen, wie er der besten Beeinflussung der Röhre durch die Hertzschen Fünkchen entspricht. Die objektive Darstellung gelänge jedenfalls vorzüglich, wenn an die Elektroden *ab* in Parallelschaltung noch eine oder einige Leidener Flaschen angelegt wären. Würde man indessen mit den in der Technik üblichen Wechselstrommaschinen arbeiten, so wären solche Versuche lebensgefährlich, sofern nicht größte Vorsicht angewandt würde. Empfehlenswert sind diese Versuche nur, wenn eine Wechselstrommaschine von etwa 1000 Volt zur Verfügung steht, die einen inneren Widerstand von etwa 100000 Ohm hat, so daß nur Ströme von etwa 10 Milliampere zustande kommen, die ja für den Betrieb der Röhre völlig ausreichen. Mit einer Maschine noch höherer Spannung könnte man sich helfen, indem man unmittelbar an die Maschinenpole so große Jodcadmiumwiderstände<sup>1)</sup> anlegte, daß auch bei Kurzschluß der Röhre nur Ströme von etwa 10 Milliampere entständen.

Solche Maschinen hat der Physiker im allgemeinen nicht zur Verfügung. Der in physikalischen Instituten erzeugbare oder durch städtische oder andere Zentralen verfügbare Wechselstrom wird in der Regel 50 Perioden und etwa 110 oder 220 Volt haben. Mir standen solche Ströme einer großen Wechselstrommaschine von etwa 40, 110 und von einigen anderen ähnlichen Voltzahlen zur Verfügung. Jedenfalls war also der Wechselstrom auf etwa 1000 Volt hinaufzu transformieren. Auch hierbei ist Lebensgefahr vorhanden, wenn nicht ein Transformator mit Sekundärspule von ganz bedeutendem innerem Widerstand (etwa 100000 Ohm) verwendet wird. Da ein solcher Spezialtransformator nicht vorhanden war, benutzte ich einen älteren kleinen Funkeninduktor französischer Herkunft, mit 25 cm Abstand der Sekundärspulenpole, dessen Wagnerscher Hammer durch Festklemmen an jeder Bewegung verhindert war, als Transformator. Ich schaltete die Primärspule *I* dieses Induktors *J* (Fig. 2) in Reihe mit einem Ruhstratwiderstand *R* von etwa 1000 Ohm, dessen eine Seite g

1) Jodcadmium in Amylalkohol gelöst, mit Cadmiumelektroden.



geringeren Widerstandes fein abstufbar war, und betrieb diesen Stromkreis mit Wechselstrom  $W$  von etwa 40 Volt. An die Pole der Sekundärspule II des Funkeninduktors legte ich meine Vakuumröhre  $Z$  mit ihren Klemmen  $a b$ . In dieser einfachen Schaltung erzielte ich indessen noch keine schöne Wirkung der Hertzschen Wellen, vermutlich weil die so erhaltenen Wechselstromkurven zu spitz verlaufen. Deshalb schaltete ich der Vakuumröhre eine geeignete Kapazität  $K$  parallel. Hierfür verwendete ich eine oder zwei oder auch sechs Leidener Flaschen mittlerer Größe und Kapazität (Durchmesser 13 cm, Höhe der Belegung 23 cm, Glasdicke 0,3 cm). Alle diese Kapazitäten gaben fast gleich gute Resultate, die größeren vielleicht etwas bessere als die kleineren. Bei Verwendung von Wechselströmen von 110 Volt gelangen die Versuche ungefähr ebensogut wie mit Wechselströmen von 40 Volt.

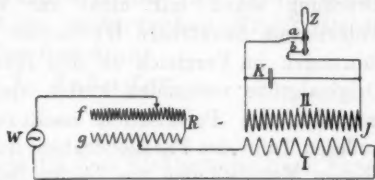


Fig. 2.

Die Regulierung der bei der hier angegebenen Schaltung an der Vakuumröhre zustande kommenden Wechselspannungen geschieht mit dem Ruhstratwiderstand  $R$ . Zuerst stellt man den Kontakt auf der Seite  $f$  des fein gewickelten Drahtes so ein, daß bei geringer Verschiebung das Leuchten der Vakuumröhre fast plötzlich ins Helle überspringt; dann wird auf der Seite  $g$  des grob gewickelten Drahtes möglichst genau so eingestellt, daß die Röhre nur schwach leuchtet, daß sie aber bei der geringsten Widerstandsverminderung bei  $g$  zu hellem Leuchten kommt. Dann ist die Anordnung zur Demonstration bereit. Das Erzeugen von Hertzschen Fünkchen zwischen den unmittelbar benachbarten Elektroden der Vakuumröhre wird dann durch das helle Leuchten der Entladungen der stärkeren Wechselströme zwischen den weiter entfernten Elektroden  $a b$  der Röhre beantwortet, ebenso zuverlässig, wie mit Gleichstrom nach der früher von mir angegebenen Methode.

Ich habe wiederholt alle Hertzschen Versuche mit Strahlen elektrischer Kraft, auch die schönen Boltzmannschen Inter-

ferenzversuche mit zwei gegeneinander verschobenen Spiegeln<sup>1)</sup>, nach dieser Methode der objektiven Darstellung mit Wechselströmen zeigen können, ohne irgend welche experimentellen Schwierigkeiten. Nur ein Pechprisma zur Demonstration der Brechung stand mir nicht zur Verfügung. Das für die Polarisation benutzbare Hertzsche Gitter war in seinen Ausführungen im Vergleich zu den Hertzschen Spiegeln, die in Originalgröße vorhanden waren, viel zu klein. Um dennoch mit ihm die Polarisation nachzuweisen, blendete ich die äußeren Teile des Parallelstrahles durch Verschieben von zwei ebenen Metallwänden von beiden Seiten her so stark ab, daß das Gitter in Parallelstellung zum Oszillator den Rest des Strahles eben wegnahm, ohne ihn in Senkrechtstellung merklich zu beeinflussen. Um die wesentlichen Stellungen dieses Gitters für das größte Auditorium leicht erkennbar zu machen, ließ ich die den Drähten parallelen Holzstäbe seines Rahmens weiß anstreichen, während seine übrigen Stäbe dunkel gehalten waren. Bei meinen Vorführungen wirkten übrigens Mensch und Gitter immer am kräftigsten auf den Strahl elektrischer Kraft ein, wenn sie sich in etwa einem Meter Abstand von der Brennpunktlinie des einen oder des anderen Spiegels befanden.

Nach der hier beschriebenen Methode können die Hertzschen Versuche in einem nicht sehr hellen Auditorium auch bei Tageslicht ohne besondere Verdunkelung objektiv demonstriert werden. Wenn die Versuche nicht sogleich gelingen sollten, ist es immer zweckmäßig, zuerst im Dunkeln das Auftreten der Hertzschen Fünkchen allein bzw. des entsprechenden Glimmlichtes an den Elektroden der Vakuumröhre zu beobachten. Auf die Bedingungen kräftiger Entwicklung dieser Fünkchen habe ich namentlich in meiner zweiten oben erwähnten Arbeit (p. 551 ff.) hingewiesen.

Diese Versuche wurden mit den Mitteln des Reichspostamtes im Kaiserlichen Telegraphenversuchsamte ausgeführt.

Berlin-Halensee, den 7. Juli 1910.

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 49. p. 549. 1893.

(Eingegangen 14. Juli 1910.)

10. 2. *Zur objektiven Darstellung der Hertz'schen Versuche über Strahlen elektrischer Kraft durch Gleichströme;*  
*von L. Zehnder.*

Vor zwei Jahren führte ich dem Elektrotechnischen Verein in Berlin die Hertz'schen Versuche nach einer früher von mir angegebenen Methode<sup>1)</sup> der objektiven Darstellung vor, jedoch in einer nicht unwesentlichen Abänderung, die mein damaliger Assistent K. von Bardeleben ausgedacht hatte. An meine Vakuumröhre wurde nämlich ohne Parallelschalten eines Widerstandes  $w_2$  (Fig. 3) meiner damaligen Anordnung eine solche Spannung der Hochspannungsbatterie gelegt, daß eine Entladung in ihr eben noch nicht zustande kam. Wurde dann eine solche durch Hertz'sche Fünkchen eingeleitet, so blieb sie bestehen, bis der Stromkreis künstlich wieder unterbrochen wurde. Diese Unterbrechung besorgte nun von Bardeleben dadurch, daß er ein sehr empfindliches Relais (Standardrelais), das auf wenige Milliampere Stromempfindlichkeit eingestellt war, in Selbstunterbrecherschaltung in den Hochspannungskreis einschaltete.<sup>2)</sup> Dies Relais wirkte dann wie ein Wagnerscher Hammer in einer gewöhnlichen elektrischen Klingelanlage: der Strom unterbrach sich selbsttätig. Der Vorteil dieser An-

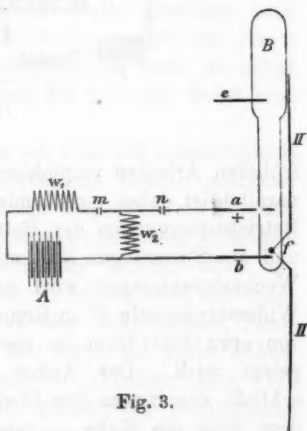


Fig. 3.

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 47. p. 85. 1892.

2) L. Zehnder, Elektrotechn. Zeitschr. 29. p. 1019. 1908.

ordnung besteht darin, daß die Vakuumröhre mit größerer Spannung betrieben werden kann, daß also die Lichterscheinungen heller sind, als dies bis dahin möglich war. Aber der Nachteil der sehr empfindlichen und deshalb gelegentlich versagenden Relais muß in den Kauf genommen werden. Außerdem stehen solche Standardrelais nicht jedermann zur Verfügung; auch sind sie in der Anschaffung etwas teuer.

Es ist mir nun gelungen, mit unempfindlicheren Relais dasselbe Ziel zu erreichen, indem ich die übliche Relaiswirkung zu Hilfe nahm. In der Regel wird man ja zur objektiven Darstellung der Hertzschen Versuche mit meiner Vakuumröhre einen mit gutem Depretzunterbrecher *D* (Fig. 4) versehenen Funkeninduktor nehmen, wie ich sie in meinen

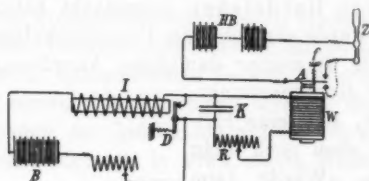


Fig. 4.

früheren Arbeiten empfohlen habe. Der Unterbrechungsstelle parallel ist dabei ein Kondensator *K* geschaltet, an dem die Betriebsspannungen der Batterie *B* von beispielsweise 16 Volt und die Spannungen Null miteinander abwechseln. Mit diesen Wechselfspannungen wird nun das Relais betrieben, dessen Widerstandsspule *W* in Reihe mit einem Ruhstratwiderstand *R* von etwa 1000 Ohm an die Kondensatorklemmen von *K* angelegt wird. Der Anker *A* des Relais unterbricht oder schließt den Strom der Hochspannungsbatterie *HB*, je nachdem man die Ruhe — (ausgezogen) oder die Arbeitsstromschaltung (gestrichelt) wählt. Beide Schaltungsarten führen zum Ziel. Man hat nur den Widerstand *R* und die Feder *f*, die den Relaisanker gegen seine Kontaktstelle drückt, so lange zu regulieren, bis eben beim Einsetzen der Hertzschen Fünkchen auch die Hochspannungsentladung in der Vakuumröhre einsetzt.

Diese Einstellung gelang mir stets ohne weitere Mühe mit vielen Relaiskombinationen, mit etwa 880 Volt Hochspannung, die ich der Hochspannungsbatterie *HB* zum Betrieb der Vakuumröhre entnahm, und mit einer 16 Voltbatterie zum Betrieb des Funkeninduktors. Alle versuchsweise eingeschalteten Relais, nämlich ein Standardrelais (von 200 Ohm Spulenwiderstand), ein Flügelankerrelais (422 Ohm), ein Drehspulenrelais (274 Ohm), ein kleines Hughesrelais (180 Ohm), ein gewöhnliches deutsches nicht polarisiertes Relais mit parallel geschalteten Spulen (100 Ohm), ein ebensolches Relais mit hintereinandergeschalteten Spulen (390 Ohm) und endlich eine ganz gewöhnliche als Relais geschaltete elektrische Klingel (etwa 1,5 Ohm) gaben ungefähr gleich gute Wirkungen. Das Licht der Entladungen leuchtete in der Röhre so stark, daß es bei Tageslicht in einem nicht besonders hellen Zimmer gut sichtbar war. Es leuchtete wesentlich stärker, als nach der bisher von mir vorgeschlagenen Methode. Die Wirkung einer solchen Vakuumröhre kann in einem Falle günstiger sein, wenn die Hertzsche Funkenstrecke in ihr neben der *Anode* der Hochspannungsbatterie, im anderen Falle, wenn sie neben der *Kathode* liegt. Durch Umändern der Polarität findet man leicht die besten Verhältnisse.

Für das zu benutzende Relais ist wohl der Gesichtspunkt maßgebend, daß sein Anker mindestens ebenso schneller Schwingungen fähig sein muß, wie der eingeschaltete Depretzunterbrecher; sonst würde es diesem nicht zu folgen vermögen. Am einfachsten würde diese Bedingung erfüllt, wenn ein leichtes die Periode des Depretzunterbrechers nicht störendes Federchen mit Kontaktplättchen auf dem Anker dieses Unterbrechers selber befestigt würde, das dann bei jeder Ankerschwingung den Hochspannungsstrom zu schließen hätte. Ich zweifle nicht daran, daß sich die günstigsten Bedingungen eines so abgeänderten Depretzunterbrechers leicht finden lassen.

Jedenfalls ist für das Gelingen der Versuche noch von Bedeutung, daß der Depretzunterbrecher möglichst unmittelbar auf dem Eisenkern des Funkeninduktors befestigt, z. B. direkt auf ihn aufgekittet sei. Er darf nicht auf einem Gestell schwingen, das selber wieder seine Eigenschwingungen von ganz anderer Periode ausführt. Sonst stören sich diese ver-

schiedenartigen Schwingungen gegenseitig und die ganzen Erscheinungen werden zu unregelmäßig. In neuerer Zeit habe ich als Kontakte des Depretzunterbrechers Platin mit 25 Proz. Iridium verwendet, ohne daß ich einstweilen über eigene Erfahrungen mit solchen Kontakten berichten könnte.

Die hier beschriebenen Versuche wurden mit den Mitteln des Reichspostamtes im Kaiserlichen Telegraphenversuchsamte ausgeführt.

Berlin-Halensee, den 7. Juli 1910.

(Eingegangen 14. Juli 1910.)

gegeben  
schön  
Kaiser  
Anor  
bei G  
mit s  
meint  
dies  
aber  
gegeben  
ersetzt  
knief  
röhre  
heller  
schiel  
längs  
nun  
angeh  
d. h.  
Wand  
nicht  
der I  
aufgel  
oder  
man  
objekt

### 11. 3. Nachtrag zur Demonstration der Lecherschen elektrischen Drahtwellen; von L. Zehnder.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> habe ich Bedingungen angegeben, unter denen die Lecherschen Drahtwellen besonders schön demonstriert werden können. Ich habe inzwischen im Kaiserlichen Telegraphen-Versuchsammt noch zweckmäßigere Anordnungen gefunden und diese Lecherschen Drahtwellen bei Gelegenheit eines Vortrages im Elektrotechnischen Verein<sup>2)</sup> mit solcher Präzision vorführen können, daß einige Kollegen meinten, ich habe wohl besondere „Kniffe“ angewandt, um dies zu erreichen. Meine hierfür angewandten Mittel waren aber einfach die folgenden:

Ich benutzte das oben erwähnte, hier in Fig. 5 wiedergegebene System von Lecherdrähten; meine Vakuumröhre  $V$  ersetze ich aber durch eine knieförmig gebogene Heliumröhre, weil diese wesentlich heller leuchtete als jene. Verschiebt man eine solche Röhre längs des Drahtes, werde sie nun mittels einer Elektrode angehängt oder elektrodenlos, d. h. durch Andrücken ihrer

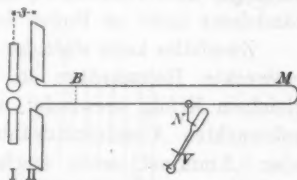


Fig. 5.

Wandung gegen einen Lecherdraht verwendet, so ist es fast nicht zu vermeiden, daß nicht ab und zu die Berührung der Elektrode oder der Röhrenwand mit dem Lecherdraht aufgehoben wird. Dann aber leuchtet die Röhre schwächer oder gar nicht mehr und der Beschauer hat den Eindruck, man habe einen Spannungsknoten angetroffen. Eine präzise objektive Darstellung der Knoten und Bäuche solcher Wellen

1) L. Zehnder, *Ann. d. Phys.* 9. p. 903. 1902.

2) L. Zehnder, *Elektrotechn. Zeitschr.* 29. p. 1019. 1908.

erhält man nur, wenn die (elektrische oder mechanische) Berührung der Röhre und des Lecherdrahtes eine immer gleichbleibende ist. Um dies zu erreichen, habe ich einen Holzstab mit Griff *G* hergestellt (Fig. 6), der oben zwei runde durchlöchernte, beiderseits ausgeweitete Hartgummiklötzchen enthält, in welchen die beiden Lecherdrähte (dünne Aluminiumdrähte ohne Knicke!) bei der Verschiebung des Holzstabes in genau gleichem Abstand erhalten bleiben, ohne daß ein „Ecken“ zu befürchten ist. Nun wird die Heliumröhre *H* möglichst an ihren vorher auszusuchenden Stellen der Wandung, die das hellste Leuchten ergeben, gegen beide Lecherdrähte angelegt: Durch je ein feines Gummibändchen *B*, das um kleine Häkchen geschlungen ist, wird sie an jeden Lecherdraht sanft angedrückt, wie aus der Figur zu ersehen ist. Die Elastizität der Gummibändchen sorgt dafür, daß die Berührung eine innige wird und daß sie auch bei jeder Verschiebung der Röhre so bleibt. Stets habe ich überdies die Röhre noch mit einem losen Bindfaden am Holzstab befestigt, damit sie beim allfälligen Zerreißen eines Gummibändchens nicht zu Boden falle.

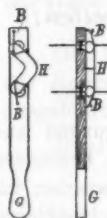


Fig. 6.

Zweifellos kann statt der knieförmig gebogenen eine gerade gestreckte Heliumröhre in der entsprechenden Weise mit gleichem Erfolg verwendet werden. Ob die als Lecherdrähte gebrauchten Aluminiumdrähte etwas dicker oder dünner (1,0 oder 0,8 mm usf.) seien, erscheint unwesentlich. Dagegen wird wohl die von Lecher ursprünglich verwendete, in meinem Vortrag in der Elektrotechnischen Zeitschrift unter Abb. 14 dargestellte Anordnung von Drähten und Kondensatoren reinere Wellen ergeben, als die oben in Fig. 5 gezeichnete. Will man für die objektive Darstellung doch ein kleineres Lechersystem haben, so wird man eben dort die Kondensatoren entsprechend klein auszuführen haben.

Berlin-Halensee, den 7. Juli 1910.

(Eingegangen 14. Juli 1910.)



## 12. 4. Über den Hochspannungsakkumulator; von L. Zehnder.

Für das physikalische Praktikum der Ausbildungskurse am Kaiserlichen Telegraphenversuchsammt habe ich einen Hochspannungsakkumulator von kleinen Abmessungen herstellen lassen, der für solche Zwecke manche Vorteile bietet. Da der Akkumulator seit über vier Jahren im Gebrauch ist und uns seine guten Dienste leistet, so darf wohl in einer kurzen Mittheilung darauf hingewiesen werden; er wurde im wesentlichen vom Praktikumsdiener nach meinen Angaben aufgebaut.

Der Akkumulator besteht aus 520 Elementen, in 13 Parallelreihen, also je 40 Elemente hintereinander geschaltet. Die Elementgläsern (1,6 cm weit und 13 cm hoch) sollten einen eingezogenen Hals erhalten (Fig. 7, *a*), wurden aber vom Glasbläser irrthümlich in anderer Form (*b*) geliefert. In ein etwa



Fig. 7.

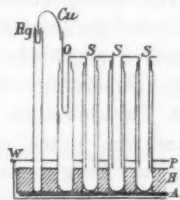


Fig. 8.

3 cm dickes Holzbrett *H* (Fig. 8) ließ ich 13 Reihen von Löchern bohren und zwar jeweils 42 gleiche Löcher für 40 Elementgläsern *S*, an die sich zu beiden Seiten je ein ebenso großes Ölgläschen *O* anschließt, ferner zuäußerst noch je ein engeres Loch für ein etwas längeres engeres Gläschen (1,1 weit und 17 hoch), das oben ein kleines Quecksilbernapfchen *Hg* zu tragen hat. Dies Brett *H* ließ ich in eine gut anschließende Wanne *W* aus verbleitem Eisenblech stecken, auf deren Boden

eine dünne Platte aus Asbestpappe *A* gelegt war. Nachdem alle Gläschen in die zugehörigen Löcher gesteckt waren, wurden die 1 cm breiten, 0,15 cm dicken Bleistreifen, deren Schenkel 11,5 cm lang waren, in die Gläschen eingesetzt. Der letzte Bleistreifenschenkel wurde in der Mitte gefaltet, in das Ölgläschen eingesenkt (um das Hinüberkriechen der Schwefelsäure zum Kupferdraht zu verhindern) und am freien Ende mit einem Kupferdrahtstück *Cu* verlötet, das seiner Länge nach oxydiert, nur an seiner Spitze, wo es in das Quecksilbernapfchen einzutauchen hat, amalgamiert wurde. Engere schwach geknickte Glasröhrchen *c* (Fig. 7) wurden nun zwischen die Bleiplatten gesteckt; sie haben die Berührung der Bleiplatten zu verhindern. Ihr Knick ist so stark, daß sie sich eben noch bis auf den Boden des Gläschens hinunterschieben lassen. Das ganze Viereck der 572 Gläschen ist 95,5 cm lang und 32 cm breit.

Nach diesen Vorbereitungen stellte ich die Wanne auf zwei hohe Klötze, so daß die ganze Mitte frei blieb, schloß alle vier Seiten des gesamten Gläschenvierecks oben durch vier Bretter ab oder umgab sie mit einem Brett, das einen rechteckigen Ausschnitt von der Größe dieses Gläschenvierecks hatte, so daß wenigstens die äußeren Gläschen auch oben richtig in ihren geraden Reihen gehalten wurden. Um die inneren Gläschen gleichfalls in ihre geraden Reihen zu bringen, klemmte ich gleichartige Gummischläuche je zwischen zwei benachbarte Parallelreihen hinein. Nun erwärmte ich die ganze Wanne von unten mit zwei Bunsenbrennern und goß sodann langsam flüssig gemachtes, bei Zimmertemperatur festes Paraffin *P* in die Wanne *W*, bis das Holzbrett reichlich mit solchem bedeckt und die Wanne nahezu gefüllt war. Als keine Luftblasen mehr aufstiegen, wurden die Bunsenbrenner entfernt.

Die Bleiplatten werden in besonderen größeren Gefäßen formiert (oder schon formiert bezogen), dann wieder in die Gläschen eingesteckt und diese mit Akkumulatorensäure gefüllt, am zweckmäßigsten nach dem früher von mir angegebenen Verfahren.<sup>1)</sup> Werden noch zwei Kupferdrähte so gebogen

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 49. p. 556. 1893; 60. p. 47. 1897.

(Fig. 9, nur Drahtbiegungen, keine Lötungen, wegen des Quecksilbers), daß jeder von ihnen, an seinen 13 Spitzen amalgamiert, in alle Quecksilbernäpfchen  $Hg$  der einen Seite des Hochspannungsakkumulators eintaucht, so ist nun die Batterie zum Laden fertig. Sie wird mit einer Glühlampe von geeignetem Widerstand und mit einem Amperemeter in Reihe unmittelbar an das städtische Netz von 110 Volt angelegt. Die Ladungsstromstärke soll etwa 0,25 bis 0,30 Ampere für die gesamte aus 13 parallelen Reihen geschaltete Batterie betragen, so daß auf jedes Element etwa 20 Milliampere entfallen.

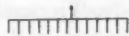


Fig. 9.

Wird der Hochspannungsakkumulator weniger geübten Praktikanten überlassen, so besteht die große Gefahr, daß beim Einlegen der Bügel zum Hintereinanderschalten der Reihen das zweite Ende des Bügels in das Quecksilbernäpfchen derselben Reihe gerät oder auch ein solches nur einen Augenblick berührt. Damit ist aber Kurzschluß hergestellt und die betreffende Reihe bleibend unbrauchbar gemacht oder doch zum mindesten schwer geschädigt. Ja sogar bei geübten, erfahrenen Leuten kann ein solches Versehen vorkommen. Deshalb habe ich hierfür Bügel hergestellt, die selber schon einen so großen inneren Widerstand besitzen, daß sie trotz solcher versehentlicher Kurzschlüsse noch keine zu große Stromstärke in den Elementen zustande kommen lassen (Fig. 10). Da jede



Fig. 10.

Reihe von 40 Elementchen 80 Volt Spannung hat und ein Element dieser Größe beispielsweise nicht mehr als etwa 20 Milliampere Strom liefern sollte, so ergäbe sich also für jeden Bügel ein Widerstand von  $80/0,02 = 4000$  Ohm. (Die wirklich ausgeführten Bügel unserer Batterie haben allerdings noch einen etwas geringeren Widerstand.) Die großen in den Bügeln unterzubringenden Widerstände bringen außerdem den Vorteil mit sich, daß versehentliche Berührungen der beiden Pole der Batterie durch den Experimentator keine wesent-

lichen oder auch nur unangenehmen Verletzungen zur Folge haben. Die 0,1 cm starken oxydierten, an ihren Enden amalgamierten Kupferdrähte *D* sind in Vierkantmessingstücke *V* eingelötet, die in Isolierrohre, z. B. Bergmannrohre, fest eingetrieben werden, so daß sie sich darin nicht drehen können. An den Vierkantstücken sind andererseits wieder etwas dickere Drähtchen und an diesen die sehr dünnen Widerstandsdrähte angelötet, die nun als Spule von einer oder wenigen Lagen auf dem ganzen Bergmannrohr aufgewickelt werden. Zum Schluß wird diese ganze Widerstandsspule mit Isolierband spiralig umwickelt und dadurch vor Beschädigungen geschützt. Das umwickelte Bergmannrohr hängt an seinen Kupferdrahtenden in den Quecksilbernäpfchen, wie die Figur zeigt.

Die beschriebene Hochspannungsbatterie gibt Ströme bis zu etwa 20 Milliampere. Aber schon mit viel geringeren Stromstärken bekommt man in Geissleröhren sehr schöne kontinuierliche Entladungen, die, wenn die Röhren an Pumpen angesetzt sind, bei verschiedenen Gasdrucken untersucht werden können. Auch für die objektive Darstellung der Hertzischen Versuche mit Hochspannungsströmen sind nur wenige Milliampere erforderlich. Weil aber die Kapazität der Batterie gering ist, ihre Selbstentladung also verhältnismäßig rasch vor sich geht, hält diese kleine Batterie ihre Spannung nicht mehrere Tage. Man wird also eine halbe oder eine ganze Stunde vor dem Gebrauch die Batterie in Ladeschaltung an das 110 Voltnetz anlegen, um sie sicher wirkungsbereit zu haben. Beim Nichtgebrauch kann die Batterie monate-, ja sogar jahrelang unbenutzt stehen bleiben, ohne unbrauchbar zu werden. Die Ölschicht scheint das übermäßig starke Sulfatieren und auch das Verdunsten zu verhindern. Dagegen ist der Säurevorrat kein besonders großer, so daß bei täglichem langem Laden doch viel Säure zersetzt wird und also hie und da Wasser (oder Säure) nachgegossen werden muß. Doch geht dies mit meiner oben erwähnten Einrichtung<sup>1)</sup> sehr schnell.

Übergefllossene Säure kann einfach weggewaschen werden, indem man über die ganze mit Paraffin ausgegossene Wanne

1) L. Zehnder, Wied. Ann. 60. p. 49. 1897.

reichlich Wasser fließen läßt, bis die Säure sicher weggespült ist, dann die Batterie stehen läßt, bis das auf dem Paraffin zurückgebliebene Wasser wieder verdunstet ist. Nach einem Gebrauch von einigen Jahren kann auch nach dem Verfahren bei der Neuherstellung das Paraffin durch zwei untergestellte Bunsenbrenner zum Schmelzen gebracht werden, wobei sich Quecksilber, Säurereste und andere Verunreinigungen des Paraffins zu Boden setzen und dadurch unschädlich werden. Nach dem Erkalten isoliert das Paraffin wieder wie zuvor.

Berlin-Halensee, 8. Juli 1910.

(Eingegangen 14. Juli 1910.)

**13. 5. Über einige Abänderungen an der  
Quecksilberstrahlpumpe;  
von L. Zehnder.**

Die Kahlbaumsche Quecksilberstrahlpumpe hat den Nachteil, das Quecksilber mit Gummischläuchen und Gummistopfen unnötig viel in Berührung zu bringen und es unnötig stark mit Luft zu schütteln. In einer abgeänderten Konstruktion<sup>1)</sup> suchte ich diese Mängel teilweise zu heben. Es mögen aber die in folgendem beschriebenen Abänderungen, die ich für das Praktikum der Ausbildungskurse am Kaiserlichen Telegraphen-Versuchsamst ausführte, unter Umständen von weiteren Vorteil sein.

Will man das zu erzeugende Vakuum möglichst frei von Dämpfen fremder Substanzen halten, so wird man in der damals beschriebenen und hier in der Fig. 11 reproduzierten Pumpe alle durch Gummischläuche hergestellten Verbindungen beseitigen und sie durch verschmolzene Glasverbindungen, alle Gummistopfen durch Korkstopfen ersetzen. Ferner wird der Schlauch  $s_1$  gleichfalls als gebogenes Glasrohr ausgeführt, das bei  $K$  oder am unteren Ende des Glasgefäßes  $G_1$  einen ungefetteten aber gut eingeschliffenen Hahn trägt, von ziemlich steilem Konus. An der genannten Stelle bleibt dieser Hahn ohne Fett für Quecksilber dicht; er hat nur einem geringen inneren Überdruck Stand zu halten, und schon ein leicht angespanntes Gummiband verhindert das Herausspringen des Hahnküken aus seinem Gehäuse. Auch durch geeignete Stahlfederchen kann das Küken mit gelindem Überdruck in das Hahngehäuse hineingepreßt werden. (Es kann ferner nach Kahlbaums Vorschlag der Herstellung ungefetteter Hähne das Hahnküken aus Porzellan, das Gehäuse aus Glas gemacht werden; bei einem solchen Hahn ist das Einfressen weniger zu befürchten.)

1) L. Zehnder, Ann. d. Phys. 10. p. 623. 1903.

Das Regulieren der Luftzufuhr in das Steigrohr  $R_2$  (bei  $O$ ) besorge ich neuerdings durch einen kleinen Elfenbeinkonus  $E$  (Fig. 12), der am Ende einer Uhrfeder  $U$  befestigt ist und mehr oder weniger tief in das kleine Loch  $O$  hineinragt, durch welches die Luft eingesaugt werden soll. Die Feder  $U$  wird von einem zweitheiligen Eisenklotz  $F$  getragen, der mit Ledereinlage auf dem Steigrohr  $St$  festgeklemmt ist. Durch Drehen einer Stahlspindel  $S$  mit Gewinde in dem Eisenklotz wird ein runder Kopf  $K$  an ihrem Ende gedreht und verschoben und dieser drückt die Feder  $U$  mehr oder weniger vom Steigrohr ab, so daß der Elfenbeinkonus die Öffnung  $O$  weniger oder mehr verschließt. Mittels eines auf das Viereck der Spindel gesetzten Schlüssels kann also leicht reguliert

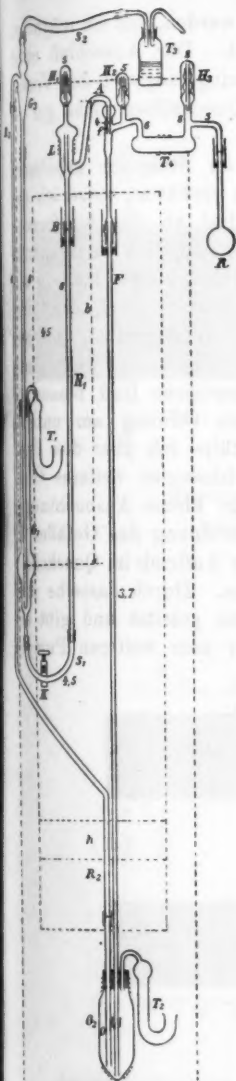


Fig. 11.

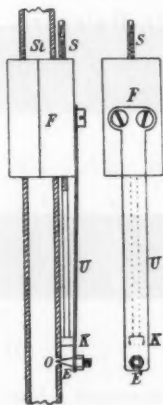


Fig. 12.

und gerade die Luftmenge zugeführt werden, die ein möglichst rasches Arbeiten der Pumpe bewirkt. Der Ausschluß einer übermäßig mitgesaugten Luftmenge bringt zugleich den Vorteil mit sich, daß das emporgehobene Quecksilber nicht gar zu sehr mit Luft geschüttelt wird.

Um das heftige Schlagen des im Steigrohr gehobenen Quecksilbers gegen die Glaswand zu verhüten, setze ich das Einlaufstück des Steigrohres tangential an das birnförmige Gefäß  $G_3$  an (Fig. 13, namentlich im Grundriß). Das hier einströmende Quecksilber läuft in allmählich abfallenden Spiralen durch das birnförmige Gefäß herab, bleibt längere Zeit mit dem Vorvakuum der Wasserluftpumpe in Verbindung und gibt also die mitgerissene Luft besser ab.

Statt der seitlichen Öffnung am unteren Ende des Gefäßes  $G_3$  stülpe ich über dies Ende ein kurzes, unten geschlossenes weiteres Glasrohrstück  $G_4$ , das einige kleine Ausbuchtungen bekommt, derart, daß es die Ausflußöffnung des Gefäßes  $G_1$  (Fig. 11) nicht verschließen kann. Der Auftrieb im Quecksilber drückt dieses Glasstück  $G_4$  nach oben. Durch dasselbe wird der Quecksilberstrahl in  $G_1$  nach oben geleitet und gibt allfällig mitgerissene Luft ab, bevor er zum weiteren Pumpen verwendet wird.

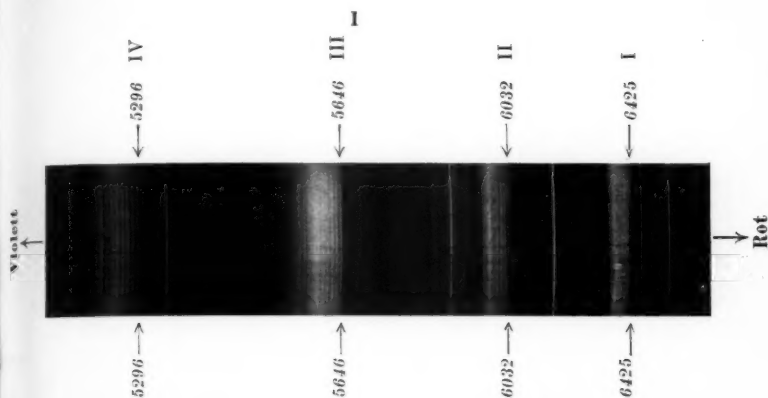


Fig. 13.

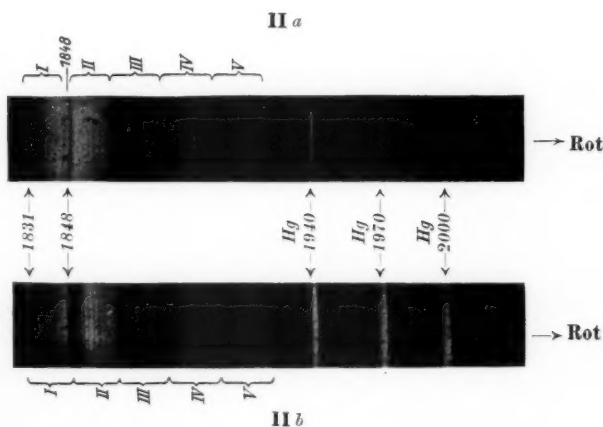
Berlin-Halensee, 9. Juli 1910.

(Eingegangen 14. Juli 1910.)





Negatives Bandenspektrum des Sauerstoffs.



Zweites ultraviolettes Bandenspektrum des Sauerstoffs (in Fluoreszenz).  
a ohne, b mit Absorptionsstreifen in Bande II.



